



Евгений Анатольевич Дикусар
Владимир Иванович Поткин
Николай Гельевич Козлов

Бензальдегиды ванилинового ряда

Синтез производных, применение и
биологическая активность

 **LAMBERT**
Academic Publishing

**Евгений Анатольевич Дикусар
Владимир Иванович Поткин
Николай Гельевич Козлов**

Бензальдегиды ванилинового ряда

**Евгений Анатольевич Дикусар
Владимир Иванович Поткин
Николай Гельевич Козлов**

Бензальдегиды ванилинового ряда

**Синтез производных, применение и
биологическая активность**

LAP LAMBERT Academic Publishing

Impressum/Imprint (nur für Deutschland/only for Germany)

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Coverbild: www.ingimage.com

Verlag: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG
Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland
Telefon +49 681 3720-310, Telefax +49 681 3720-3109
Email: info@lap-publishing.com

Herstellung in Deutschland:
Schaltungsdienst Lange o.H.G., Berlin
Books on Demand GmbH, Norderstedt
Reha GmbH, Saarbrücken
Amazon Distribution GmbH, Leipzig
ISBN: 978-3-8484-8980-0

Только для России и стран СНГ

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Издатель: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG
Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Germany
Телефон +49 681 3720-310, Факс +49 681 3720-3109
Email: info@lap-publishing.com

Напечатано в России
ISBN: 978-3-8484-8980-0

АВТОРСКОЕ ПРАВО ©2012 принадлежат автору и LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG и лицензиарам
Все права защищены. Saarbrücken 2012

Автор: Евгений Анатольевич Дикусар, Владимир Иванович Поткин, Николай Гельевич Козлов

ISBN: 978-3-848-48980-0

Год издания: 2012

Формат книги: 60×90/16 (145×215 мм)

Количество страниц: 610

Издательство: LAP LAMBERT Academic Publishing

Монография посвящена синтезу, исследованию строения и свойств, изучению биологической активности и применению производных ванилина – удобных и доступных синтонов для органического синтеза. В монографии приведены примеры синтеза сложных эфиров ванилина и ванилаля, азометинов и гетероциклических соединений и аминовых солей, полученных на их основе, схемы получения, изучено строение полученных соединений, приведены интерпретации спектров. Производные ванилинового ряда синтезированы с целью поиска эффективных лекарственных препаратов, обладающих противоопухолевой, антибактериальной, противотуберкулезной, фунгицидной и противовирусной активностью. Строение синтезированных соединений доказано с помощью УФ, ИК и ЯМР ¹H-спектроскопии. Авторы использовали, в основном, экспериментальные данные, полученные за период 2005-2012 гг. Монография предназначена химикам-синтетикам, биохимикам, студентам, магистрам, аспирантам и преподавателям учебных заведений химического, биологического и медицинского профиля, сотрудникам научно-исследовательских институтов, инженерно-техническому персоналу пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности.

Содержание

Введение.....	7
Глава 1.	
Сложные эфиры ванилина и ванилаля.....	22
1.1. Сложные эфиры алифатических карбоновых кислот.....	23
1.2. Сложные эфиры ароматических карбоновых кислот.....	30
1.3. Сложные эфиры функционально замещенных карбоновых кислот.....	36
Глава 2.	
Оксимы, семикарбазиды, тиосемикарбазиды, фенилгидразоны, ацетали и диаминали сложных эфиров ванилинового ряда.....	43
2.1. Сложные эфиры оксимов ванилина и ванилаля.....	43
2.2. Сложные эфиры оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида.....	47
2.3. Семикарбазиды и тиосемикарбазиды сложных эфиров	50
2.4. Фенилгидразоны сложных эфиров ванилина и ванилаля.....	54
2.5. 1,3-Диоксоланы- и 1,3-диоксаны на основе сложных эфиров бензальдегидов ванилинового ряда.....	60
2.6. Диаминали сложных эфиров ванилинового ряда – [1-арил-N,N ¹ -ди(8-хинолил)метандиамины].....	78
Глава 3.	
Азометины на основе сложных эфиров ванилинового ряда.....	84
3.1. Азометины – производные цетиламина.....	85
3.2. Азометины – производные октадециламина.....	94
3.3. Азометины – производные циклогексиламина.....	104
3.4. Азометины – производные 1-(1-адамантил)этиламина.....	108
3.5. Азометины – производные анилина.....	117

3.6. Азометины – производные 2-аминофенола.....	121
3.7. Азометины – производные 2-бифениламина.....	125
3.8. Азометины – производные 4-бифениламина.....	129
3.9. Азометины – производные 4-феноксанилина.....	140
3.10. Азометины – производные 4-аминопропиофенона.....	149
3.11. Азометины – производные 2-аминобензойной кислоты.....	161
3.12. Азометины – производные 3-аминобензойной кислоты.....	173
3.13. Азометины – производные 4-аминобензойной кислоты.....	187
3.14. Азометины – производные этилового эфира 4-аминобензойной кислоты.....	198
3.15. Азометины – производные <i>n</i> -бутилового эфира 4-аминобензойной кислоты.....	213
3.16. Азометины – производные 1-нафтиламина.....	226
3.17. Азометины – производные 4-броманилина и 1-бром-2-нафтиламина.....	235
3.18. Азометины – производные 2-аминохризена.....	249
3.19. Азометины – производные 1,3-фенилендиамина.....	254
3.20. Азометины – производные 1,4-фенилендиамина.....	259
3.21. Азометины – производные метилового эфира глицина.....	265
3.22. Азометины – производные эфиров <i>L</i> -валина и <i>L</i> - α -фенилаланина.....	271
3.23. Метилвые эфиры (<i>E</i> , <i>S</i>)-2-арилденамино-4-метилвалериановых кислот.....	283
3.24. Метилвые эфиры (<i>E</i> ,2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-2-арилденамино-3-метилвалериановых кислот.....	288
3.25. Азометины – производные <i>D</i> -(+)-глюкозамина.....	297
3.26. Азометины – производные 3- и 4-аминофенилен- <i>N</i> -имида малеопимаровой кислоты.....	301

3.27. Азометины – производные малеопимаратов гидроксibenзальдегидов.....	309
3.28. Азометины – производные алкилкарбонатов	313
3.29. Азометины – производные 1-адамантанметаноатов.....	319
3.30. Азометины – производные <i>м</i> -карборан- <i>С</i> -метаноатов	332
3.31. Азометины - 1,3- и 1,4- <i>бис</i> [3-метокси- и 3-этокси-4- (м-карборан- <i>С</i> -метаноилокси)-фенилметиле]фенилендиаминов.....	336
3.32. Азометины на основе сложных эфиров ванилина и ваниляля, содержащие пиррольные и карборановые фрагменты.....	337
3.33. Азометины на основе орто-ванилина.....	343
3.34. Азометины 4-формилбензоата <i>о</i> - и <i>м</i> -карборан- <i>С</i> -метанола...	349
3.35. Азометины <i>м</i> -карборанил-(<i>С</i>)-метаноата 4-формилфенила	355
3.36. (<i>Е</i>)-4-этоксифенилиминометиларилы и их гидрохлориды.....	361
3.37. Изоксазолсодержащие производные бензальдегидов.....	367
3.38. Восстановление азометинов в амины.....	381

Глава 4.

Синтез гетероциклических соединений на основе сложных эфиров ванилинового ряда.....	398
4.1. Синтез 2-[3-(алкокси)-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-2,3- дигидро-1 <i>Н</i> -бензимидазолов	398
4.2. Синтез 2-[3-(алкокси)-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1 <i>Н</i> - бензимидазолов	404
4.3. Изоксазолсодержащие 1 <i>Н</i> -бензимидазолы.....	423
4.4. Производные аза- и диазафенантрена на основе 2-нафтил-, 5- и 6- хинолиламина, ароматических и гетероароматических альдегидов, бензальдегидов ванилинового ряда и СН-кислот.....	428
4.4.1. 3-(4-Фторфенил)-1 <i>Н</i> -пиразол-4-карбальдегид в синтезе производных аза- и диазафенантрена.....	429
4.4.2. Трехкомпонентная конденсация 6-хинолиламина с	

ароматическими альдегидами и циклическими 1,3-дикетонами.....	432
4.4.3. Эфиры β-оксикислот в синтезе производных бензо[<i>f</i>]хинолина...	436
4.4.4. Конденсация 6-хинолиламина с 5-(<i>para</i> -метоксифенил)-1,3-циклогександионом и замещенными бензальдегидами.....	442
4.4.5. Конденсация 5-хинолиламина с ароматическими альдегидами и 1,3-циклогександионом.....	445
4.5. Синтез метилпроизводных 1,7-фенантролина конденсацией хинальдин-5-амин с арил(гетерил)альдегидами и циклическими 1,3-дикетонами.....	447
4.6. Эфиры ванилина в синтезе производных бензо[<i>a</i>]акридина и бензо[<i>b</i>][4,7]-фенантролина.....	451
4.7. Конденсация фторзамещенных бензальдегидов с аминами и циклическими 1,3-дикетонами.....	455
4.8. 6-Спироциклооктилтетрагидропиран-2,4-дион в синтезе бензо[<i>f</i>]пирано[3,4- <i>b</i>]хинолинов и пирано[4,3- <i>b</i>][4,7]фенантролинов...	459
4.9. Фендион в синтезе производных 1,7-фенантролина.....	464
4.10. Тетрагидропиран-2,4-дионы в синтезе конденсированных гетероциклов с двумя различными гетероатомами N и O в молекуле....	468
4.11. Эфиры ванилина в синтезе производных 4,7-фенантролина.....	472
4.12. Синтез, изомерия и спектрально-люминисцентные свойства соединений ряда гексагидробензо[<i>a</i> и <i>c</i>]акридинкарбоксилатов.....	476
4.13. 7-(4-Алкокси-3-метокси(гидрокси)фенил)-10,11-дигидробензо[<i>c</i>]акридин-8(7 <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,12 <i>H</i>)-оны и 4-(8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[<i>c</i>]акридин-7-ил)-2-метокси(этокси)фениловые эфиры карбоновых кислот.....	483
4.14. Реакция (1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>) пиримидин-2,4,6-триона с 2-нафтиламином и бензальдегидами.....	487
4.15. Метил 12-арил-9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[<i>a</i>]акридин-10-карбоксилаты.....	492
4.16. Ванилиналканоаты в реакции с индан-1,3-дионом.....	498

4.17. Длинноцепные сложные эфиры ванилина в реакции с СН-кислотами и 2-нафтиламином.....	500
4.18. Ванилиналканаты в синтезе производных гексагидробензоакридона и октагидроксанта.	504
4.19. Сложные эфиры ванилаля в реакции с 2-нафтиламином и 1,3-дикетонами.....	507
4.20. Тетроновая кислота в реакции с ароматическими альдегидами и 2-нафтиламином.....	511
4.21. Трехкомпонентная конденсация кислоты Мелдрума, сложных эфиров ванилина и 2-нафтиламина.....	519
4.22. Синтез гексагидробензо[<i>a</i>]акридиновых эфиров <i>m</i> -карборан- <i>C</i> -карбоновой кислоты.....	522

Глава 5.

Аминовые соли карбоновых кислот и азотсодержащих производных сложных эфиров ванилинового ряда.....	527
5.1. Соли 3- и 4-азометинбензойных кислот и гетероциклических аминов.....	527
5.2. Соли лупинина и 3- и 4-азометинбензойных кислот – производных ванилина.....	529
5.3. Соли 3- и 4-азометинбензойных кислот и алкалоидов.....	532
5.4. Соли борной кислоты и гетероциклических аминов – производных ванилина.....	537
5.5. Соли карборанкарбоновых кислот и гетероциклических аминов – производных ванилина.....	539
5.5.1. Соли <i>m</i> -1- <i>C</i> - <i>изо</i> -пропилкарборан-7- <i>C</i> -карбоновой кислоты.....	539
5.5.2. Соли <i>m</i> -1- <i>C</i> -карборанилуксусной кислоты.....	543
5.5.3. Антимикробная и фунгицидная активность солей карборанкарбоновых кислот.....	548
5.6. Соли фениларсоновой кислоты и гетероциклических аминов	551
5.7. Соли 1,1 ¹ -ферроцендикарбоновой кислоты и гетероциклических	

аминов – производных ванилина.....	556
5.8. Соли глицирризиновой кислоты и гетероциклических аминов – производных ванилина.....	558
5.9. Соли N- <i>n</i> -алкилимидомалеопимаровых кислот.....	569
5.10. Синтез комплексов хлорида, сульфата и ацетата меди (II) с 2-[3- алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1 <i>H</i> -бензимидазолами	573
5.11. Квантово-химическое моделирование эндоэдрических ванилинсодержащих производных бакминстерфуллеренов Gd@C ₆₀ (CHR) ₂ и Gd@C ₈₀ (CHR) ₂	579
Заключение	584
Библиография	586

Введение

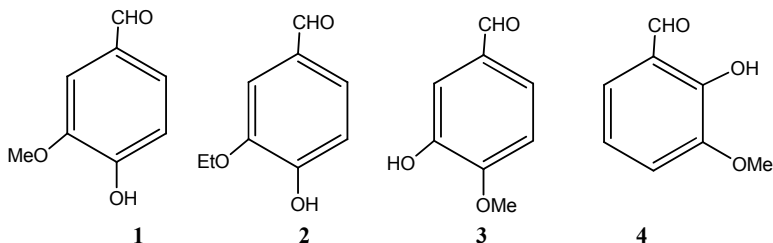
Ванилин **1** в значительных количествах содержится в плодах Ванили душистой (*Vanilla planifolia*, Andr.) и (*Vanilla pomona*), семейство Орхидные (*Orchidaceae*) (Рис. 1). Содержание ванилина в их высушенных плодах достигает 2-3%. Природный ванилин экстрагируют из плодов Ванили душистой, и Республика Мадагаскар сейчас является главным производителем натурального ванилина. Во время уборки зеленые плоды содержат ванилин в форме β -D-гликозида, и зелёные плоды еще не имеют запаха ванилина. После уборки плодов, их бланшируют в горячей воде для подавления процессов в живых тканях растения. Потом на 1-2 недели, поочередно подвергают действию солнечных лучей и выпотеванию: в течение дня они лежат на солнце, а каждую ночь их заворачивают в ткань и упаковывают в воздухо непроницаемые контейнеры. В ходе этого процесса плоды становятся темно-коричневыми, и энзимы в плодах выделяют ванилин **1** в индивидуальном состоянии. Наконец, плоды сушат и дальше выдерживают несколько месяцев, в течение которых их запах все больше усиливается.



Рис. 1. Ваниль душистая.

В настоящее время большую часть ванилина получают синтетическим путем из гваякола или щелочным окислением лигнина – побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности. Ежегодный объем мирового промышленного производства ванилина и ваниляля превышает 25 тысяч тонн. В настоящее время в Беларуси и Узбекистане отсутствует производство ванилина и его гомологов, хотя сырьевая база для этого более чем достаточна. Ванилин для

выпечки кондитерских изделий, а также в качестве сырья для нужд пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности, приходится импортировать из Франции и Китайской Народной Республики.

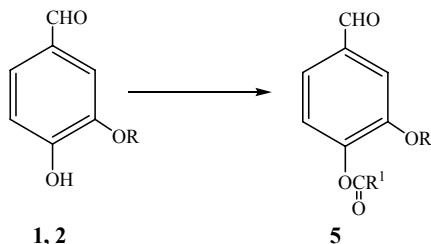


Ванилин **1** и ваниаль **2**, а также *изо*-ванилин **3** и *орто*-ванилин **4**, благодаря присутствию в их молекулах гидроксильной и альдегидной групп, могут служить удобными и доступными исходными соединениями для получения на их основе целого ряда новых химических веществ, обладающих ценными и полезными свойствами. Использование сложноэфирной (RCO_2R^1) и азометиновой ($\text{RHC}=\text{NR}^1$) связей в качестве линкеров для ковалентного присоединения к альдегидам ванилинового ряда различных функциональных и фармакофорных групп: алифатических, циклоалифатических, каркасных полициклических, ароматических, конденсированных ароматических синтонов и фрагментов структур как природного, так и синтетического происхождения, может служить ярким примером молекулярного дизайна. Достаточно высокая химическая устойчивость сложноэфирной группы к гидролизу, алкоголизу и аммонолизу при нейтральных значениях pH, а также к воздействию биологических сред, позволяет считать ее удобным инструментом при получении биологически активных соединений.

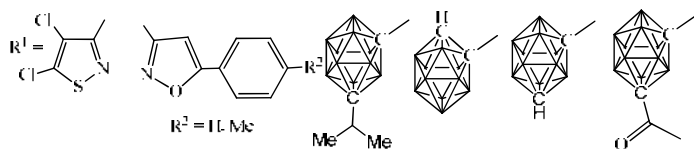
Авторы систематизировали и использовали собственные экспериментальные данные, полученные и опубликованные за период 2003-2010 гг. Многие из этих изданий малодоступны для широкого круга читателей. Приведенный обширный справочный материал позволяет восполнить этот информационный пробел, существенно дополнить материалы, ранее опубликованные в тематических обзорных статьях [1, 2] и монографиях [3-7].

Некоторые из препаративных методов синтеза сложных эфиров ванилина **1** и ваниаля **2** были описаны в литературе [8-15], однако отсутствие ряда представителей сложных эфиров в гомологических рядах производных ванилина и ваниаля и неполнота физико-химических характеристик ранее описанных в литературе представителей побудили восполнить этот пробел для расширения возможности использования этого класса соединений в соответствии с новыми требованиями парфюмерной и кондитерской промышленности. Формиаты получали взаимодействием ванилина **1** и ваниаля **2** с муравьиной кислотой в присутствии дициклогексилкарбодиимида, что упрощает получение их по сравнению с описанными в литературе способами. Остальные сложные эфиры

получали реакцией **1**, **2** с хлорангидридами алкилкарбоновых кислот в присутствии пиридина. Полученные таким путем сложные эфиры не нуждаются в дальнейшей очистке, не содержат примесей бензола и пиридина, пригодны для непосредственного применения в парфюмерной и пищевой промышленности. Выход сложных эфиров **5** составлял 70-96% [16-39].



1, **2**, **5** R = Me или Et; **5** R¹ = H, Me, Et, Pr, Me₂CH, *n*-Bu, Me₂CHCH₂, *n*-C₅H₁₁, *n*-C₆H₁₃, *n*-C₇H₁₅, *n*-C₁₂H₂₅, CH₂Cl, 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂, (CH₂)₈CH₃, (CH₂)₁₆CH₃, CH=CH₂, C(CH₃)=CH₂, *cis*-(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃, C₆H₅, 4-C₆H₄CH₃, CH₂C₆H₅, CH₂CH(CH₃)C₆H₅, *trans*-CH=CHC₆H₅, 1/2 -(CH₂)₂-, 2-C₆H₄Cl, 4-C₆H₄Cl, 2,4-C₆H₃Cl₂, 2,4-CH₂OC₆H₃Cl₂, CH₂Br, CHBrCHBrC₆H₅, 4-C₆H₄Br, 3-C₆H₄NO₂, 4-C₆H₄NO₂, (CH₂)₂C₆H₅, CHBrCCl=CCl₂, (CH₂)₂C(O)OMe, C(C≡N)=CHC₆H₅, C₆H₃(NO₂)₂-3,5, 1-Ad, 1/2[4,4'-C₆H₄-C₆H₄], CH₂CCl=CCl₂, (Z)-CCl₃CCl=CH, Cl₂C=CClCHBr,



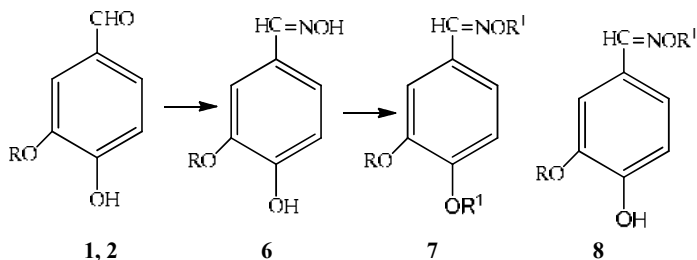
Сложные эфиры ванилина и ваниляля **5**, представляют интерес в качестве доступных поставщиков ароматических структурных фрагментов, содержащих метокси-, этокси и сложноэфирные группы, в качестве удобных синтонов для целенаправленного синтеза различных классов органических соединений [20, 21, 40-50]. Для их успешного получения является важным исследование реакций, которые позволяют синтезировать производные ванилина и ваниляля по реакционноспособным альдегидным группам. Условия для проведения этих реакций должны подбираться таким образом, чтобы исключить гидролиз, алкоголиз, аммонолиз или омыление лабильных сложноэфирных групп. Нами специально разработаны условия получения семикарбазидов, тиосемикарбазидов, фенилгидразонов, ацеталей, диаминалей и азометинов сложных эфиров ванилинового ряда, при которых не происходит гидролиза сложноэфирных групп.

Попытки синтеза оксимов сложных эфиров ванилинового ряда, действием гидроксилamina на сложные эфиры ванилина или ваниляля **5**, из-за высокой основности гидроксилamina, приводили к частичному омылению сложноэфирных

групп за счет гидролиза и переэтерификации, с образованием сложной смеси продуктов реакции.

Оксимы ванилина и ваниляля **6**, полученные из ванилина и ваниляля **1, 2** являются удобными и доступными синтонами в синтезе новых биологически активных соединений и душистых веществ, могут использоваться в качестве реагентов-хелатообразователей.

Сложные эфиры оксимов ванилина и ваниляля **7** были получены при взаимодействии оксимов **6** с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии пиридина (соотношение реагентов 1:2:2) в среде абсолютного диэтилового эфира. Этерификацию проводили простым смешением реагентов при комнатной температуре (18-20°C) и выдерживанием в течение 24-36 ч. Выход целевых эфиров **7** достигал 80-96%. Следует отметить, что гидроксильные группы оксимов **6** более реакционноспособные, чем фенольные. При соотношении реагентов 1:1:1 в тех же условиях образуются фенолоэфиры оксимов **8** с выходом 88-92% [51].

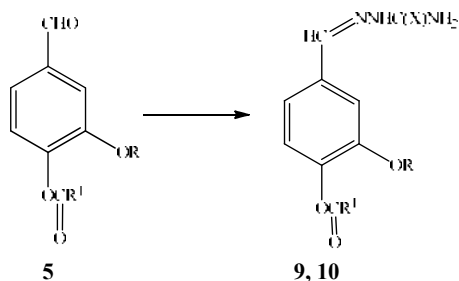


1, 2, 6-8 R = Me или Et; **7, 8** R¹ = Me(CH₂)_nC(O), n = 0-6; Me₂CHC(O), Me₂CHCH₂C(O), C₆H₅C(O), ClCH₂C(O).

По аналогичной методике были синтезированы сложные эфиры оксимов вератрового альдегида и 4-метокси-3-этоксibenзальдегида [52, 53].

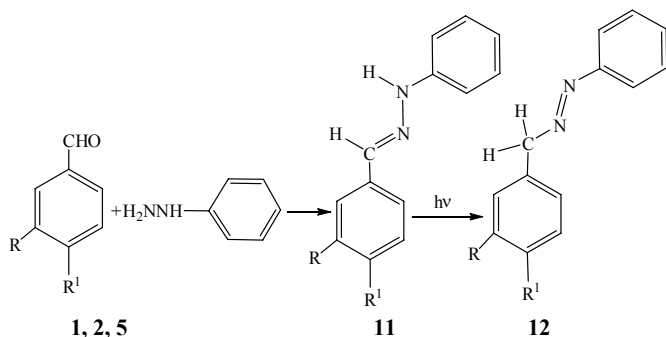
Семикарбазиды и тиосемикарбазиды природных альдегидов и кетонов представляют собой легко характеризующиеся, очень устойчивые кристаллические соединения, которые могут служить ценными синтонами в органическом синтезе, особенно для получения гетероциклических соединений. Тиосемикарбазиды широко применяются в качестве инсектицидов, консервантов, зооцидов, фармацевтических препаратов, обладающих антимикробной и противовирусной, противоопухолевой активностью, используются в производстве красителей, фотографических материалов, пластмасс и тканей.

Является актуальным получение новых семикарбазидов и тиосемикарбазидов на основе сложных эфиров природных альдегидофенолов - ванилина и ваниляля **5**. При взаимодействии сложных эфиров ванилина и ваниляля **5** с амидами гидразинкарбоновой (семикарбазоном) и гидразинтиокарбоновой (тиосемикарбазоном) кислот в абсолютном метаноле, были получены соответствующие семикарбазиды **9** (X = O) и тиосемикарбазиды **10** (X = S), содержащие простые и сложноэфирные группы, с препаративным выходом 87-92% [54, 55].



5, 9, 10 R = Me, R¹ = (CH₂)₇Me, C₆H₁₁-цикло, (CH₂)₂C₆H₅, CBrCCl=CCl₂, (CH₂)₂C(O)OMe, C(CN)=CHC₆H₅, C₆H₃(NO₂)₂-3,5; R = Et, R¹ = (CH₂)₄Me, (CH₂)₅Me, (CH₂)₆Me, (CH₂)₇Me, (CH₂)₈Me, (CH₂)₁₁Me, (CH₂)₁₆Me, C₆H₁₁-цикло, CH₂C₆H₅, (CH₂)₂C₆H₅, CH₂CH(Me)C₆H₅, CH=CHC₆H₅-транс, CBrCCl=CCl₂, CHBrCHBrC₆H₅, (CH₂)₂C(O)OMe, C(CN)=CHC₆H₅, C₆H₃Cl₂-2,4, CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4, C₆H₅NO₂-3, C₆H₅NO₂-4, C₆H₃(NO₂)₂-3,5; X = O **9, 10**.

Дальнейшим развитием исследований реакционной способности альдегидов ванилинового ряда был синтез и изучение свойств фенилгидразонов замещенных ароматических альдегидов, содержащих гидроксильные, простые и сложноэфирные группы. При взаимодействии замещенных ароматических альдегидов **1,2,5** с фенилгидразином в абсолютном диэтиловом эфире, были получены соответствующие фенилгидразоны **11**, содержащие гидроксильные, простые и сложноэфирные группы, с выходом 80-90%. Реакция завершалась за 8-30 ч, протекала в мягких условиях (соотношение реагентов 1:1, при температуре -5°C, в защищенном от действия света месте) и без применения катализаторов [56].

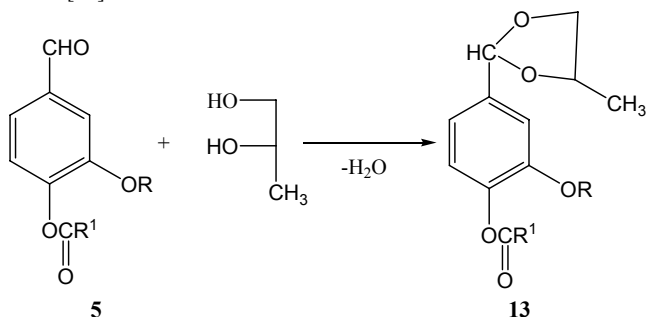


11 R = H, R¹ = MeO; R = MeO, R¹ = HO, MeO, MeC(O)O, EtC(O)O, PrC(O)O, Me₂CHC(O)O, Me(CH₂)₆C(O)O, Me(CH₂)₈C(O)O, Me(CH₂)₁₆C(O)O, H₂C=C(Me)C(O)O, C₆H₅CH₂C(O)O, C₆H₅CH(Me)CH₂C(O)O, C₆H₅C(O)O, 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O, 4-BrC₆H₄C(O)O, 3-O₂NC₆H₄C(O)O, MeOC(O)O, EtOC(O)O; R¹ = EtO, R¹ = HO, MeO, MeC(O)O, EtC(O)O, PrC(O)O, Me₂CHC(O)O, Me₂CHCH₂C(O)O, 4-MeC₆H₄C(O)O, MeOC(O)O, EtOC(O)O (к).

В отличие от семикарбазидов и азометинов, фенилгидразоны замещенных ароматических альдегидов **11** являются неустойчивыми соединениями, быстро

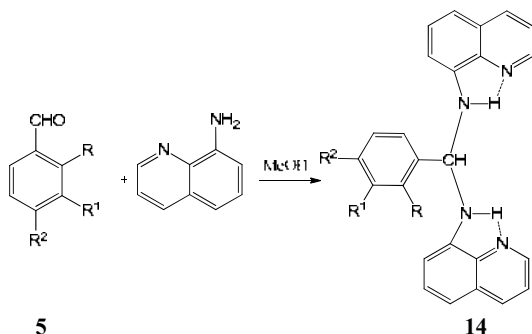
темнеющими на свету и при контакте с кислородом воздуха. Фенилгидразоны **11**, в результате свободнорадикальной изомеризации, легко превращаются в термодинамически более устойчивые азосоединения **12**.

Разработан препаративный метод синтеза 1,2-пропиленгликоляцеталей 3-алкокси-4-ацилоксибензальдегидов **13**, полученных конденсацией 3-алкокси-4-ацилоксибензальдегидов **5** с 1,2-пропиленгликолем в среде кипящего бензола в присутствии сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора с отгонкой образующейся в процессе реакции воды с использованием ловушки Дина-Старка. Время проведения синтеза 1,2-пропиленгликоляцеталей 3-алкокси-4-ацилоксибензальдегидов **13** составляло 12-14 ч, выход целевых соединений равнялся 80-97% [57].



5, **13** R = Me или Et; R¹ = Me, Et, Pr, i-Pr, Bu, (CH₃)₂CHCH₂.

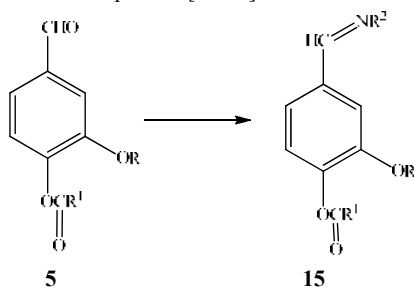
1,1-Диамины или аминали являются относительно неустойчивыми, лабильными соединениями и легко подвергаются гидролизу. Тем не менее, некоторые 1,1-диамины проявляют высокую биологическую активность, поэтому является актуальной разработка препаративного метода синтеза 1-арил-N,N¹-ди(8-хинолил)метандиаминов, полученных конденсацией замещенных бензальдегидов **5** с 8-аминохинолином (соотношение реагентов 1:2) в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. Были синтезированы замещенные 1-арил-N,N¹-ди(8-хинолил)метандиамины **14**, содержащие гидроксигруппы, алкокси- и сложнэфирные группы с препаративными выходами 92-98% [58].



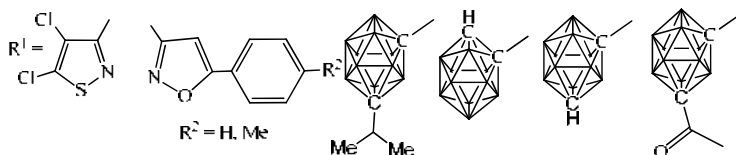
5, 14 $R = R^1 = R^2 = H$; $R = R^2 = HO$, $R^1 = H$; $R = R^1 = H$, $R^2 = MeO$; $R = H$, $R^1 = MeO$, $R^2 = HO$, MeO , $MeCO_2$, $EtCO_2$, $PrCO_2$, Me_2CHCO_2 , $BuCO_2$, $Me_2CHCH_2CO_2$, $Me(CH_2)_6CO_2$, $Me(CH_2)_8CO_2$, $Me(CH_2)_{16}CO_2$, $H_2C=CMeco_2$, $C_6H_5MeCHCH_2CO_2$, $C_6H_5CO_2$, $2,4-Cl_2C_6H_3CO_2$, $4-BrC_6H_4CO_2$, $3-O_2NC_6H_4CO_2$, $l-AdCO_2$, $MeOCO_2$, $EtOCO_2$; $R^1 = EtO$, $R^2 = HO$, MeO , $MeCO_2$, $EtCO_2$, $PrCO_2$, Me_2CHCO_2 , $BuCO_2$, $Me_2CHCH_2CO_2$, $4-MeC_6H_4CO_2$, $l-AdCO_2$, $MeOCO_2$, $EtOCO_2$.

Органические соединения с кратной связью углерод-азот общей формулы $RR^1C=NR^2$ часто встречаются в научно-технической литературе под названием «основания Шиффа», «азометины», «имины», «альдимины» и «анилы». Впервые азометины были получены Шиффом (Schiff H.) в 1864 г. конденсацией альдегидов с ароматическими аминами. По физико-химическим свойствам шиффовых оснований накоплен обширный материал. К настоящему времени известно более 300 монографий, обзорных статей и учебников, посвященных химии азометинов. Основания Шиффа известны уже более 100 лет, но в последнее время стали объектом многочисленных исследований. Анализ научной литературы по химии шиффовых оснований показывает, что в последние годы четко обозначилась тенденция существенного возрастания интереса исследователей к проблемам синтеза, строения, химических превращений и практического применения шиффовых оснований в ряде отраслей народного хозяйства и техники.

Азометины обладают широким диапазоном биологической активности, на их основе разработаны эффективные антидепрессанты, антиконвульсанты, антимикробные, снотворные, психотропные, нематоцидные, противоопухолевые и другие медицинские препараты. По данным интернет-ресурса (<http://scirus.com/>), только за период с 2005 по 2012 гг. в научной литературе опубликовано около 1.5 тысяч статей, посвященных синтезу и изучению свойств и биологической активности азометинов. Азометины находят широкое применение в качестве биологически активных соединений, жидких кристаллов, красителей, люминофоров и других оптических материалов, стабилизаторов полимеров. Благодаря наличию поляризованной гетеросвязи, азометины на основе ванилина и ванилала являются ценными исходными синтонами для синтеза гетероциклических соединений, биологически активных и лекарственных препаратов, а также агентов для бор-нейторнозахватной терапии опухолевых заболеваний, получения наноматериалов [59-61].

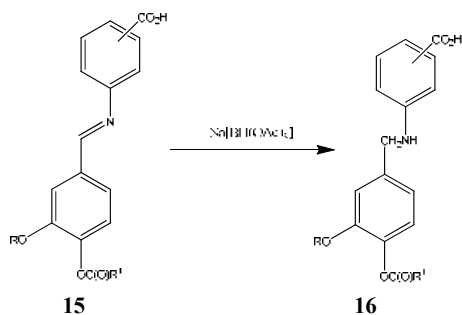


5 R = Me или Et; **15** R¹ = H, Me, Et, Pr, Me₂CH, *n*-Bu, Me₂CHCH₂, *n*-C₅H₁₁, *n*-C₆H₁₃, *n*-C₇H₁₅, *n*-C₁₂H₂₅, CH₂Cl, 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂, (CH₂)₈CH₃, (CH₂)₁₆CH₃, CH=CH₂, C(CH₃)=CH₂, *цис*-(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃, C₆H₅, 4-C₆H₄CH₃, CH₂C₆H₅, CH₂CH(CH₃)C₆H₅, *транс*-CH=CHC₆H₅, 1/2 -(CH₂)₂-, 2-C₆H₄Cl, 4-C₆H₄Cl, 2,4-C₆H₃Cl₂, 2,4-CH₂OC₆H₃Cl₂, CH₂Br, CHBrCHBrC₆H₅, 4-C₆H₄Br, 3-C₆H₄NO₂, 4-C₆H₄NO₂, (CH₂)₂C₆H₅, CHBrCCl=CCl₂, (CH₂)₂C(O)OMe, C(C≡N)=CHC₆H₅, C₆H₃(NO₂)₂-3,5, 1-Ad, 1/2[4,4'-C₆H₄-C₆H₄], CH₂CCl=CCl₂, (Z)-CCl₃CCl=CH, Cl₂C=CClCHBr,



На основе сложных эфиров бензальдегидов ванилинового ряда **5** с препаративными выходами 80-92% были синтезированы азометины **15**, содержащие метокси, этокси и сложноэфирные группы: R² – производные цетиламина [62], октадециламина [63], циклогексиламина [64, 65], 1-(1-адамантил)этиламина [66], анилина [65, 67], 2-аминофенола [68], 2-бифениламина [69], 4-бифениламина [70, 71], 4-феноксианилина [72], 4-аминопропиофенона [73], 2-аминобензойной кислоты [74, 75], 3-аминобензойной кислоты [76], 4-аминобензойной кислоты [77], этилового эфира 4-аминобензойной кислоты [78], *n*-бутилового эфира 4-аминобензойной кислоты [79, 80], 1-нафтиламина [81], 4-броманилина и 1-бром-2-нафтиламина [82], 2-аминохризена [83], 1,3-фенилендиамина [84], 1,4-фенилендиамина [85], метилового эфира *L*-валина [86], *D*-(+)-глюкозамина [87], 4-аминофенилен-*N*-имида малеопимаровой кислоты [88, 89]; азометины – производные алкилкарбонатов ванилина и ваниляля [24], 1-адамантанметаноатов ванилина и ваниляля [90], *m*-карборан-*C*-метаноатов ванилина и ваниляля [91, 92], 1,3- и 1,4-*бис*[3-метокси- и 3-этокси-4-(*m*-карборан-*C*-метаноилокси)-фенилметил]фенилендиаминов [93]; азометины, содержащие пиррольные и карборановые фрагменты [94].

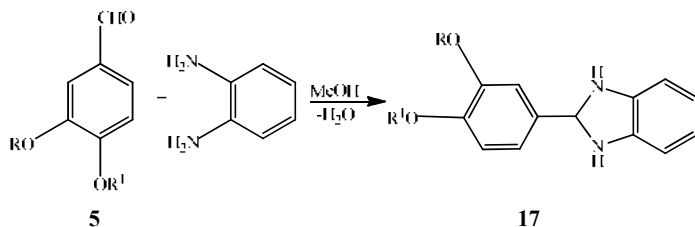
Было изучено восстановление азометинов **15** триацетилосиборггидридом натрия Na[BH(OAc)₃] в эфире или бензоле при температуре кипения растворителя. Восстановление карбоксилсодержащих азометинов в соответствующие ароматические аминокислоты завершалось за 0.5-1 ч. Выход аминокислот **16** составлял 91-94%. При восстановлении, которое протекало в специально подобранных мягких условиях, не наблюдалось побочных реакций восстановления или гидролиза сложноэфирных групп [95].



15, 16 3-С₆Н₄СО₂Н или 4-С₆Н₄СО₂Н; R = Me или Et; R¹ = Me, Et, Pr, *i*-Pr, Me(CH₂)₆, Me(CH₂)₈, Me(CH₂)₁₁, Me(CH₂)₁₆, H₂C=CH, H₂C=CMe, C₆H₅CH₂, C₆H₅MeCHCH₂, 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂, C₆H₅, 4-MeC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂, 4-BrC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄.

По аналогичной схеме, восстановлением триацетилосиборггидридом натрия азометинов – производных 2-бифениламина, 1,3-фенилендиамина, 1,3- и 1,4-бис[3-метокси- и 3-этокси-4-(*m*-карборан-*C*-метаноилокси)-фенилметиле]фенилендиамина, были синтезированы соответствующие функционально замещенные амины [69, 84, 93].

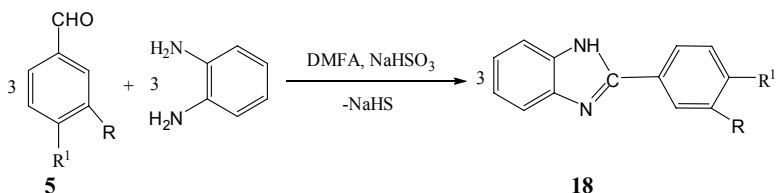
Дальнейшим развитием исследований конденсации замещенных бензальдегидов ванилинового ряда **5** явилась попытка синтеза азометинов на основе 1,2-фенилендиамина. Однако, вместо ожидаемых азометинов были получены 2,3-дигидро-1*H*-бензимидазолы **17** с выходами 82-89%. Реакция завершалась за 0.5 ч, протекала в мягких условиях и без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильной сложноэфирной группы [96].



5, 17 R = Me или Et; R¹ = Me, Et, Pr, *i*-Pr, Me(CH₂)₆, Me(CH₂)₈, Me(CH₂)₁₁, Me(CH₂)₁₆, H₂C=CH, H₂C=CMe, C₆H₅CH₂, C₆H₅MeCHCH₂, 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂, C₆H₅, 4-MeC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂, 4-BrC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄.

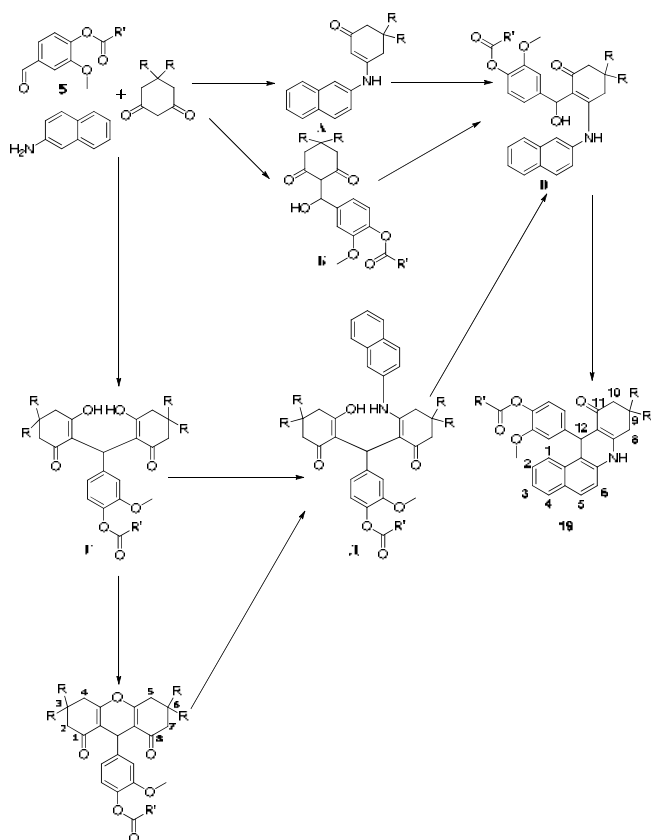
2,3-Дигидро-1*H*-бензимидазолы **17** являются неустойчивыми соединениями, быстро темнеющими на свету при контакте с кислородом воздуха, в результате окисления с образованием смолообразных веществ. По-видимому, в начале происходит окислительная дегидратация 2,3-дигидро-1*H*-бензимидазолов **17**, приводящая к соответствующим 1*H*-бензимидазолам **18**.

Разработан препаративный метод синтеза функционально замещенных 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолов **18**, полученных окислительной конденсацией бензальдегидов ванилинового ряда **5** с 1,2-фенилендиамином в присутствии мягкого и селективного окислителя - кислого сульфита натрия в среде ДМФА при 80°C. Нами использовалось стехиометрическое соотношение реагентов, время протекания реакции – 1 ч. Выходы целевых функционально замещенных 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолов **18** составляли 75-85%. Было установлено, что кислый сульфит натрия в процессе окислительной конденсации, количественно восстанавливается в кислый сульфид натрия, что было доказано гравиметрическим определением иона S²⁻ (осажденного в виде ZnS) из водных растворов, полученных после выделения соединений **18** [97].



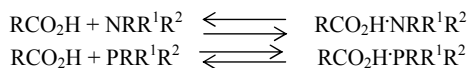
5, 18 R = MeO или EtO; R¹ = HO, MeO, MeCO₂, EtCO₂, PrCO₂, Me₂CHCO₂, BuCO₂, Me₂CHCH₂CO₂, Me(CH₂)₆CO₂, Me(CH₂)₈CO₂, Me(CH₂)₁₆CO₂, H₂C=CHCO₂, C₆H₅MeCHCH₂CO₂, C₆H₅CO₂, 2,4-Cl₂C₆H₃CO₂, 4-BrC₆H₄CO₂, 3-O₂NC₆H₄CO₂, 1-AdCO₂, MeOCO₂, EtOCO₂.

На основе реакции трехкомпонентной конденсации алканоев и бензоатов ванилина и ваниля **5** с 2-нафтил-, 6-хинолиламином и циклическими 1,3-дикетонами (1,3-циклогександионом, димедоном, 1,3-индандионом, кислотой Мелдрума) разработан новый высокоэффективный способ селективного получения и осуществлен синтез ранее неизвестных сложных эфиров бензо[*a*]акридоны, бензо[*b*][4,7]фенантролиноны, бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хинолиноны, тетрагидробензо[*f*]хинолиноны – аналогов природных алкалоидов акридинового, фенантридинового и бензо[*f*]хинолинового ряда. В результате каскадной гетероциклизации эфиров ванилина и ваниля **5** с 2-нафтил-, 6-хинолиламином и фендионом синтезированы новые 4-(11-оксо-9-фенил-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*]акридин-12-ил)- и 4-(11-оксо-9-фенил-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*b*][4,7]-фенантролин-12-ил)-2-метокси(этокси)фениловые эфиры карбоновых кислот **19**. Методом спектроскопии ЯМР ¹H установлено наличие диастереомеров в составе целевых продуктов реакции. Впервые конденсацией ванилиналканоев и ванилинбензоатов **5** с 1,3-циклогександионом, димедоном, 1,3-индандионом синтезированы сложные эфиры метоксифенильных производных октагидроксанта и 1,3-индандиона [17-21, 40, 45, 98-102].

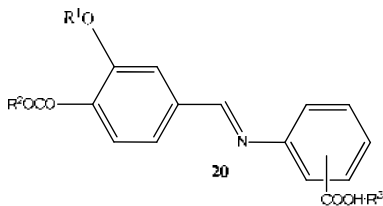


5, 19 R = H или Me; R¹ = Me, Et, Pr, *i*-Pr, Me(CH₂)₆, Me(CH₂)₈, Me(CH₂)₁₁, Me(CH₂)₁₆, H₂C=CH, H₂C=CMe, C₆H₅CH₂, C₆H₅MeCHCH₂, 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂, C₆H₅, 4-MeC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂, 4-BrC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄.

Аминовые и фосфиновые соли органических кислот представляют собой координационные соединения, образованные за счет донорно-акцепторной водородной связи. Энергия водородной связи в этих солях обычно не превышает 4-10 ккал/моль. Аминовые и фосфиновые соли, образованные слабыми органическими кислотами и основаниями, существуют в состоянии динамического равновесия с составляющими их исходными компонентами. Причем, доля соли составляет 85-97%, в зависимости от температуры, агрегатного состояния соли, растворителя и концентрации раствора.



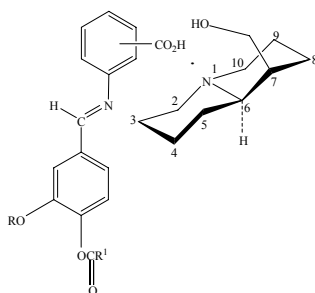
Именно наличием водородной связи, связывающей относительно слабые кислоты и основания, образующие аминовые соли органических кислот и координационным взаимодействием этих соединений с молекулами воды, объясняется резкое отличие биологической активности солей от активности составляющих их компонентов. Это отличие связано, прежде всего, с различной проницаемостью биологических мембран органическими фармакоформными кислотами, основаниями и их солями [7, 103].



20 3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ или 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$; $\text{R}^1 = \text{Me}$ или Et; $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, i\text{-Pr}, \text{Me}(\text{CH}_2)_6, \text{Me}(\text{CH}_2)_8, \text{Me}(\text{CH}_2)_{11}, \text{Me}(\text{CH}_2)_{16}, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}, \text{H}_2\text{C}=\text{CMe}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{MeCHCH}_2, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2, \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; R^3 – амин или трифенилфосфин.

Является перспективным получение новых потенциально биологически активных аминовых и фосфиновых солей **20** ароматических 3- и 4-азометинбензойных кислот **15**, синтезированных из ванилина и ваниляля **1, 2**. В качестве исходных карбоновых кислот использовали: *E*-4-пропионилокси-3-метоксифенилметилден-(3-карбоксифенил)амин, *E*-4-(2,4-дихлорбензоилокси)-3-метоксифенилметилден-(3-карбоксифенил)амин, *E*-4-*n*-бутирилокси-3-этоксифенилметилден-(4-карбоксифенил)амин, *E*-4-бензоилокси-3-этоксифенилметилден-(4-карбоксифенил)амин, *E*-4-(4-метилбензоилокси)-3-этоксифенилметилден-(4-карбоксифенил)амин. В качестве оснований были использованы: цетиламин, 4-*N,N*-диметиламиноазобензол, 2-нафтиламин, 2-амино-5-метилпиридин, 1,2,3-бензотриазол, 8-гидроксихинолин, 9-аминоакридин и трифенилфосфин [104].

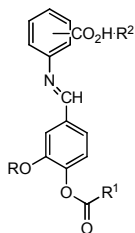
Алкалоид лупинин (7*a*-гидроксиметил-*транс*-хинолизин) содержится в значительных количествах и добывается из среднеазиатского растения *Anabasis aphylla* L., относящегося к семейству *Chenopodiaceae*. Среди его известных производных наиболее изучены сложные эфиры, которые обладают выраженной противовирусной, противоопухолевой и гепатопротекторной активностью. Ряд эфиров лупинина проявили местноанестезирующее действие, антихолинэстеразную и противотуберкулезную активность. Разработан удобный метод синтеза солей лупинина **21** [105] с рядом *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметилден(3- или 4-карбоксифенил)аминов **15**, синтезированных конденсацией сложных эфиров ванилина и ваниляля с 3- и 4-аминобензойными кислотами [76, 77].



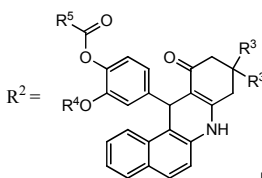
21

21 3-C₆H₄CO₂H или 4-C₆H₄CO₂H; R = Me или Et; R¹ = Me, Et, Pr, *i*-Pr, Me(CH₂)₆, Me(CH₂)₈, Me(CH₂)₁₁, Me(CH₂)₁₆, H₂C=CH, H₂C=CMe, C₆H₅CH₂, C₆H₅MeCHCH₂, 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂, C₆H₅, 4-MeC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂, 4-BrC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄.

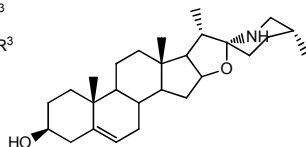
Разработан препаративный синтез солей азометинкарбоновых кислот и некоторых гетероциклических аминов **22**, относящихся к ряду алкалоидов группы акридона **19** и алкалоида соласодина **23** [106]. Следует отметить, что исходные азометинкарбоновые кислоты **15** и гетероциклические амины группы акридона **19** являются соединениями, синтезированными на основе ванилина и ваниляла **1**, **2** [76, 77, 98-102].



22



19



23

22 3-C₆H₄CO₂H или 4-C₆H₄CO₂H; R = Me или Et; R¹ = Me, Et, Pr, *i*-Pr, Me(CH₂)₆, Me(CH₂)₈, Me(CH₂)₁₁, Me(CH₂)₁₆, H₂C=CH, H₂C=CMe, C₆H₅CH₂, C₆H₅MeCHCH₂, 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂, C₆H₅, 4-MeC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂, 4-BrC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄; **19** R³ = H или Me; R⁴ = Me, Et; R⁵ = Me, Et, Pr, *i*-Pr, Me(CH₂)₆, Me(CH₂)₈, Me(CH₂)₁₁, Me(CH₂)₁₆, H₂C=CH, H₂C=CMe, C₆H₅CH₂, C₆H₅MeCHCH₂, 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂, C₆H₅, 4-MeC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂, 4-BrC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄.

Исследована антимикробная и фунгицидная активность ряда аминовых солей против штамма возбудителя туберкулеза *Mycobacterium tuberculosis* H₃₇R_v, штаммов бактерий *Escherichia coli* B, *Pseudomonas aeruginosa* PA01, *Pseudomonas putida* M, *Serratia marcescens*, *Pantoea herbicola* EH103, *Salmonella typhimurium* TA100, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* 494, *Sarcina lutea*, *Mycobacterium smegmatis* и штаммов грибов *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger*, *Botritis*

cinerea, *Fusarium oxysporum*, *Monilia* sp., *Mucor* sp., *Penicillium lividum* [7, 107-111].

Ванилин хорошо известен как вещество, использующееся в кондитерской, парфюмерной и косметической промышленности. Из-за высокой цены натуральной ванили, уже с начала прошлого века производство ванилина, к 2000 г. достигшее 12 000 т в год, осуществляется синтетическим путем на основе другого природного сырья: эвгенола – основного компонента гвоздичного масла, гваякола – продукта переработки фенола, а также на основе лигнинсодержащих материалов – отходов производства гидролизного спирта или целлюлозы [112].

Поскольку в состав молекулы ванилина входит высокореакционная карбонильная группа, это соединение представляет интерес как эффективный ингибитор некоторых ферментов [113] и реагент органического синтеза. Продукт альдольно-кетоновой конденсации изомера ванилина (4-гидрокси-2-метоксибензальдегида) с 4-гидроксиацетофеноном – эхинатин (халкон) встречается в природе (*Glycyrrhiza inflata* – лакрица) и обладает выраженной антиоксидантной активностью. Тенденция к расширению биологических возможностей (различных протекторных свойств) производных ванилина, связанная с увеличением количества и разнообразия функциональных групп и с изменением их гидрофильно-липофильных характеристик в сочетании с низкой токсичностью соединений этого класса, обуславливает перспективность поиска лекарственных субстанций на основе химической модификации ванилина, в первую очередь, на основе реакции конденсации ванилина и его производных с замещенными ацетофенонами с выделением α,β -непредельных кетонов – аналогов халкона.

Вторым важным направлением исследований химических реакций ванилина является конденсация его с ароматическими аминами (анилином, 2-нафтил-, 6-хинолиламином) и СН-кислотами (метилкетонами ароматического ряда, циклическими моно- и β -дикетонами). Реакция, протекающая через стадию образования азометинов или енонов, ендионов, в зависимости от условий и строения реагентов приводит к получению соединений различных классов - β -ариламинокетонов, бензо[*f*]хинолинов, 4,7-фенантролинов, бензо[*a*]акридинов. Являясь поставщиком метоксифенольного заместителя и метинового фрагмента в структуру аминокетонов и азаетероциклов, ванилин играет исключительную роль в синтезе биологически активных соединений указанных классов – аналогов бактерицидов, кардиопротекторов, ингибиторов ферментов, анальгетиков, алкалоидов ряда меликопина, эвоксантина и др. [113-119]. Следует отметить, однако, что получаемые гетероциклы ввиду сложности их структуры и малой растворимости в органических растворителях обладают низкой реакционной способностью, вследствие чего дальнейшая их модификация затруднена. В то же время синтез новых производных бензоакридина, аза- и диазафенантрена, в частности, их карбокси- и карбалкоксипроизводных представляет интерес с точки

зрения получения аналогов лизергиновой кислоты, которая будучи связанной с одной или несколькими аминокислотами, входит в состав алкалоидов спорыньи.

В этой связи становится актуальной задача модификации исходной ванилиновой молекулы, а именно, этерификация гидроксильной группы хлорангидридами карбоновых кислот алифатического и ароматического ряда с целью последующего введения новых производных ванилина в реакцию с ароматическими аминами и СН-кислотами в качестве носителей новых строительных блоков в структуру ранее неизвестных α,β -непредельных кетонов, β -ариламинокетонов, бензоакридинов, бензохинолинов, фенантролинов.

Аминовые соли карбоновых кислот, полученные на основе азотсодержащих производных ванилинового ряда, являются перспективными веществами для изучения их биологической активности.

На основе ванилина **1** и его гомологов **2-4** был разработан ряд оригинальных методик синтеза новых потенциально биологически активных азометинов **15**, конденсированных гетероциклических азотсодержащих соединений **19** и солей **20-22**, обладающих комплексом полезных свойств. У некоторых из примерно 2000 синтезированных на основе ванилина **1** и ваниляля **2** новых органических соединений, была выявлена противоопухолевая [3, 74], антитуберкулезная [3, 105], фунгицидная [108] и инсектицидная активность [119]. Полученные бор- и карборансодержащие производные ванилина и ваниляля являются перспективными агентами для бор-нейтронозахватной диагностики и терапии опухолевых заболеваний [35, 36, 91-94, 102]. Исследованы пленкообразующие, термо- и светочувствительные свойства некоторых ароматических азометинов ванилинового ряда – перспективных соединений для получения наноматериалов и применения их в современных нанотехнологиях [59, 60, 70, 83, 85, 120].

Проведено квантово-химическое моделирование ряда производных бензальдегидов ванилинового ряда [56, 64, 65, 67, 68, 74-77, 84, 85, 86, 90, 105, 120-124].

Более подробно материалы, изложенные во введении, также представлены в недавно опубликованных статьях [125-133], обзорах [134, 135] и докладах на конференциях [136-147].

Глава 1.

Сложные эфиры ванилина и ваниляля

Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) **1a**, $C_8H_8O_3$, M 152.14, представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы с запахом ванили, т. пл. 82-83°C, т. кип. 284-285°C (в токе CO_2) или 170-171°C при 15 мм рт. ст. и 145-146°C при 4 мм рт. ст., сублимируется без разложения, легко растворим в спирте, эфире, хлороформе, сероуглероде, ледяной уксусной кислоте, бензоле, горячем легроине; в 50%-ном спирте растворим в соотношении 1:4, в 70%-ном – 2:5; в горячей воде – 1:20. Водный раствор **1a** имеет слабокислую реакцию.

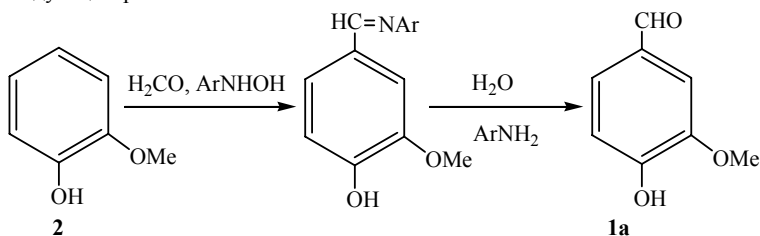
ИК спектр (в KBr), ν , cm^{-1} : 3177 (OH); 3078, 3035, 3020 (CH_{Ar}); 2975, 2945, 2930, 2856 (CH_{Alk}); 2737 (CH_{CHO}); 1665 (C=O); 1589, 1509, 1465, 1430 (Ar); 1300, 1266, 1200, 1171, 1154, 1124, 1029 (C-O); 857, 813, 733, 632, 589 (CH_{Ar}).

УФ спектр ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ М. в H_2O), λ_{max} , (lg ϵ): 231.0 (4.25), 279.5 (4.09), 309.5 (4.08).

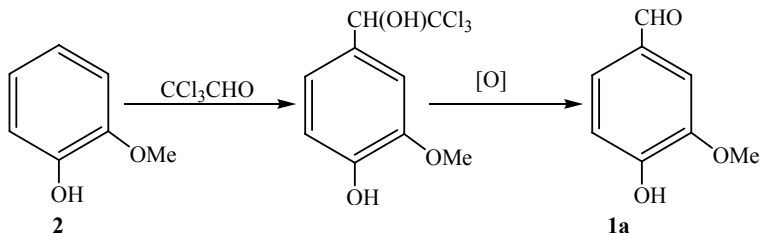
ЯМР 1H (5% в $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 3.84 с (3H, Me), 8.80-7.48 м (3H, C_6H_3), 9.77 с (1H, CHO), 10.18 уш. с (1H, OH).

Наиболее важными промышленными методами получения **1a** являются:

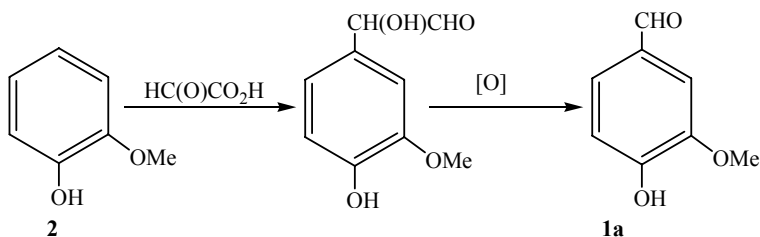
1. Взаимодействием гваякола (монометилового эфира пирокатехина) **2** с формальдегидом и ароматическими производными гидросиламина с последующим разложением азометинов:



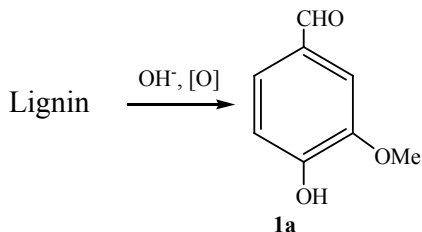
2. Конденсацией гваякола **2** с хлоральгидратом и последующим окислительным расщеплением продукта конденсации (хлоральгидратный метод):



3. Конденсацией гваякола **2** с глиоксиловой кислотой с последующим разложением продукта конденсации в присутствии окислителей (глиоксиловый метод):



4. Промышленным способом получения ванилина **1a** служит окисление лигнина:



Важнейшие производные ванилина: оксим, т. пл. 121-122°C; семикарбазид, т. пл. 231-232°C; фенолгидразон, т. пл. 104-105°C; 2,4-динитрофенолгидразон, т. пл. 270-271°C [148,149].

Ваниль (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид) или этилванилин **1b**, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, M 166.17, представляет собой бесцветные чешуйчатые кристаллы с запахом ванили, т. пл. 77-78°C, хорошо растворим в эфире; 1 ч. **1b** растворима в 5 ч. спирта и в 250 ч. холодной воды.

ИК спектр (в KBr), ν , cm^{-1} : 3360 (OH); 3088, 3070, 3040, 3028 (CH_{Ar}); 2979, 2952, 2933, 2887, 2829, 2797 (CH_{Alk}); 2735 (CH_{CHO}); 1686, 1674 (C=O); 1604, 1578, 1516, 1439, 1398 (Ar); 1477 (CH_2); 1292, 1280, 1198, 1168, 1116, 1104, 1042 (C-O); 850, 840, 802, 786, 654, 633, 586 (CH_{Ar}).

УФ спектр ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ М. в H_2O), $\lambda_{\text{макс}}$. (lg ϵ): 232.0 (4.20), 279.5 (4.02), 310.0 (4.01).

ЯМР ^1H (5% в $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.35 т (3H, Me, 3J 5.7 Гц), 4.08 к (2H, CH_2 , 3J 5.7 Гц), 6.75-7.46 (3H, C_6H_3), 9.76 с (1H, CHO), 10.13 уш. с (1H, OH).

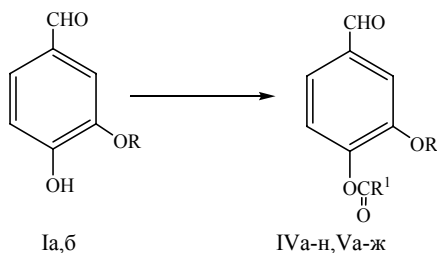
Ваниль **1b** получают из гуэтола (моноэтилового эфира пирокатехина) **3**, аналогично методам получения ванилина **1a** [148].

1.1. Сложные эфиры алифатических карбоновых кислот

Ванилин (**1a**) и его ближайший гомолог ваниль (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид) (**1b**) находят широкое применение в пищевой и парфюмерной промышленности [150, 151]. Ежегодный объем промышленного производства этих соединений превышает 15 тыс. тонн [152].

В подглаве 1.1. описаны удобные препаративные методы синтеза сложных эфиров ванилина (IVa-н) и ваниляля (Va-ж). Некоторые из них были описаны в литературе [8-15], однако отсутствие ряда представителей сложных эфиров в гомологических рядах производных ванилина и ваниляля и неполнота физико-химических характеристик ранее описанных в литературе представителей побудили нас восполнить этот пробел для расширения возможности использования этого класса соединений в соответствии с новыми требованиями.

Формиаты (IVa, Va) получали взаимодействием ванилина (Ia) и ваниляля (Iб) с муравьиной кислотой в присутствии дициклогексилкарбодиимида [153], что упрощает получение их по сравнению с описанными в литературе [13] способами. Остальные сложные эфиры (IVб-н, Vб-ж) получали реакцией (Ia, б) с хлорангидридами алкилкарбоновых кислот (II) в присутствии пиридина [16-19]. Для упрощения технологии получения и повышения чистоты целевых продуктов для их использования в составе композиций в парфюмерной и пищевой промышленности, соединения (IVб-д, Vб-д) синтезировали также по реакции Шоттен-Баумана [11, 154]. Полученные таким путем сложные эфиры не нуждаются в дальнейшей очистке, не содержат примесей бензола и пиридина, пригодны для непосредственного применения в парфюмерной и пищевой промышленности. Выход сложных эфиров (IVa-н, Va-ж) составил 70-96%.



IV, R= Me, R¹= H (a), Me (б), Et (в), Pr (г), Me₂CH (д), *n*-Bu (е), Me₂CHCH₂ (ж), *n*-C₃H₁₁ (з), *n*-C₆H₁₃ (и), *n*-C₇H₁₅ (к), *n*-C₁₂H₂₅ (л), CH₂Cl (м), 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂ (н); V, R= Et, R¹= H (a), Me (б), Et (в), Pr (г), *i*-Pr (д), *n*-Bu (е), Me₂CHCH₂ (ж).

Органолептическая оценка ароматов синтезированных соединений IVa-ж и Va-ж проведена Дегустационным советом при аккредитованной контрольно-аналитической лаборатории ООО «Тереза-Интер» (г. Москва), аттестат аккредитации Госстандарта РФ № РОСС RU.0001.512.312 от 6.07.2000. Дегустацию проводили 12 экспертов-парфюмеров по десяти дескрипторам. Среднестатистические данные дегустации чистых продуктов приведены в Таблице 1. Эфиры (IIa-ж, IIIa-ж) обладают выраженным ванильным ароматом с различными интенсивными оттенками, эфиры (IIIз-н) запахом не обладают.

Таблица 1.

Данные органолептической оценки ароматов сложных эфиров (IIa-ж, IIIa-ж).

№	Запах
IVa	Ванильный, древесный, пудровый оттенок
IVб	Ванильно-древесный, гвоздично-пряный оттенок
IVв	Ванильный, медовый
IVг	Сливочно-молочный, ванильный
IVд	Шоколадно-ванильный, сливочный
IVе	Ванильно-ромовый, сливочный оттенок
IVж	Ванильно-ромовый, фруктовый оттенок
Va	Древесный, ванильный, пряный оттенок
Vб	Ванильно-цветочный, медовый оттенок
Vв	Ванильно-медовый, древесный оттенок
Vг	Сливочно-ванильный, нота топленого молока
Vд	Ванильно-сливочный, оттенок белого шоколада
Ve	Ванильно-ромовый, нота сливочного шоколада
Vж	Ванильно-фруктовый, сливочно-гвоздичный оттенок

Ф ормиаты ванилина и ваниляля (IVa,Va). К раствору 0.1 моль соединений (Ia,б) и 0.1 моль дициклогексилкарбодиимида в 500 мл абсолютного бензола прибавляли 0.12 моль 99%-ной муравьиной кислоты. Реакционную смесь слегка взбалтывали и выдерживали при 20-23°C 24-36 ч. Выпавший осадок дициклогексилкарбамида отфильтровывали, промывали 100 мл бензола, фильтрат промывали водой и насыщенным водным раствором NaHCO₃. Бензольный раствор сушили CaCl₂, растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из метанола.

Ф ормиат ванилина (IVa) [13], выход 70%, бесцветное кристаллическое соединение, т.пл. 54-55°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3110, 3077, 3060, 3045, 3020, 2995, 2960, 2928, 2847, 2805, 2749, 1757, 1685, 1601, 1473, 1455, 1426, 1392, 1275, 1204, 1197, 1154, 1124, 1097, 1029, 962, 875, 867, 821, 733, 679, 632, 590, 574. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$. (ε): 205 (9000), 223 (14000), 260 (8000), 308 (3000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.91 с (3H, MeO), 7.20-7.57 м (3H, C₆H₃), 8.27 с [1H, ОС(О)H], 9.95 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 180 (11%), [M-ОСН]⁺ 151 (100%). Найдено (%): С 60.08, Н 4.43. С₉H₈O₄. Вычислено (%): С 60.00, Н 4.48. M 180.2.

Ф ормиат ваниляля (Va), выход 73%, бесцветное кристаллическое соединение, т.пл. 47-48°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3110, 3081, 3015,

2988, 2940, 2840, 2813, 2744, 1733, 1698, 1599, 1505, 1439, 1391, 1276, 1267, 1197, 1160, 1138, 1098, 1040, 895, 868, 851, 824, 800, 745, 618, 590. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (ε): 205 (8000), 222 (15000), 261 (8000), 308 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 1.46 т (3H, Me), 4.18 к (2H, CH_2), 7.22 д, 7.51 м (3H, C_6H_3), 8.32 с [1H, $\text{OC}(\text{O})\text{H}$], 9.97 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 194 (10%), $[M-\text{OCH}]^+$ 166 (100%). Найдено (%): C 62.03, H 5.28. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Вычислено (%): C 61.85, H 5.19. M 194.2.

Ванилин - и ванилальканоаты (IVб-н, Vб-ж). К раствору 0.2 моль ванилина или ванилаля (Ia,б) в 500 мл абсолютного CH_2Cl_2 добавляли 0.25 моль абсолютного пиридина и небольшими порциями при перемешивании путем встряхивания реакционной колбы прибавляли 0.2 моль соответствующего хлорангидрида алкилкарбоновой кислоты (II). Реакционную смесь кипятили 1 ч, CH_2Cl_2 отгоняли при нагревании на водяной бане, остаток растворяли в 500 мл бензола, трижды промывали водой, трижды 5%-ным водным раствором NaHCO_3 , сушили CaCl_2 . Растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме (IVг,е-к, Vг,е,ж) или перекристаллизовывали из смеси бензол-гексан (IVб,в,д,н, Vб,в,д). В случае соединений (IVл-м) остаток представлял собой некристаллизующееся мазеобразное вещество.

Отгонянные CH_2Cl_2 и бензол могут быть использованы повторно после соответствующей регенерации - перегонки над P_2O_5 с елочным дефлегматором.

Ванилин - и ванилальканоаты (IVб-д, Vб-д). К раствору 1 моль ванилина или ванилаля (Ia,б) в 1.1 л 1 н водного раствора КОН при интенсивном перемешивании добавляют небольшими порциями 1 моль соответствующего ангидрида алкилкарбоновой кислоты (III). Реакционную смесь перемешивают в течение 3-5 ч и оставляют на 10-15 ч при температуре 20-23°C. Соединения (IVб-д, Vб-д) выделяли фильтрованием или декантацией, промывали водой, сушили на воздухе.

Ацетат ванилина (IVб) [11, 14], выход 92%, бесцветное кристаллическое соединение, т. пл. 78-79°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3070, 3055, 3017, 2965, 2945, 2920, 2848, 2805, 2755, 1758, 1690, 1599, 1507, 1471, 1427, 1396, 1377, 1280, 1220, 1209, 1155, 1126, 1033, 1014, 907, 862, 830, 739, 680, 600, 580. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (ε): 206 (8000), 224 (15000), 261 (8000), 309 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 2.32 с (3H, Me), 3.92 с (3H, MeO), 7.18 д, 7.48 м (3H, C_6H_3), 9.92 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 194 (6%), $[M-\text{OCMe}]^+$ 152 (100%), $[M-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 43 (65%). Найдено (%): C 62.05, H 5.34. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Вычислено (%): C 61.85, H 5.19. M 194.2.

Пропионат ванилина (IVв), выход 79%, бесцветное кристаллическое соединение, т. пл. 35-36°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3115, 3070, 3017, 2968, 2940, 2875, 2855, 2800, 2745, 1766, 1700, 1602, 1504, 1466, 1423, 1393, 1275, 1180, 1182, 1145, 1120, 1032, 912, 870, 840, 780, 733, 645, 580. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (ε): 205 (8000), 223 (14000), 260 (8000), 310 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 1.25 т (3H, Me CH_2), 2.52 к (2H, CH_2), 3.84 с (3H, MeO), 7.13 д, 7.42 м (3H, C_6H_3), 9.88 с

(1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 208 (5%), $[M-OCCH_2Me]^+$ 152 (100%), $[M-MeOC_6H_3(O)CHO]^+$ 57 (61%). Найдено (%): C 63.64, H 5.79. $C_{11}H_{12}O_4$. Вычислено (%): C 63.46, H 5.77. M 208.2.

и - Б у т и р а т в а н и л и н а (IVг), выход 81%, бесцветная жидкость, т. кип. 137-138°C (0.5 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 1.2101, n_D^{20} 1.5281. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3117, 3071, 3015, 2968, 2939, 2874, 2853, 2800, 2743, 1765, 1701, 1601, 1503, 1465, 1423, 1391, 1272, 1181, 1145, 1120, 1031, 913, 865, 840, 780, 733, 647, 582. УФ спектр, λ_{max} . (ε): 206 (8000), 224 (15000), 260 (7000), 310 (3000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.02 т (3H, Me), 1.63 м (2H, CH_2), 2.51 т (2H, CH_2), 3.84 с (3H, MeO), 7.15 д, 7.40 м (3H, C_6H_3), 9.90 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 222 (5%), $[M-OC(CH_2)_2Me]^+$ 152 (100%), $[M-MeOC_6H_3(O)CHO]^+$ 71 (60%). Найдено (%): C 65.12, H 6.42. $C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено (%): C 64.86, H 6.31. M 222.2.

и - Б у т и р а т в а н и л и н а (IVд) [15], выход 89%, бесцветное кристаллическое соединение, т. пл. 29-30°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3115, 3075, 3015, 2976, 2940, 2878, 2845, 2800, 2745, 1763, 1701, 1601, 1503, 1468, 1423, 1389, 1270, 1202, 1180, 1150, 1121, 1191, 1033, 960, 914, 865, 815, 780, 734, 650, 580, 550. УФ спектр, λ_{max} . (ε): 206 (9000), 223 (15000), 261 (7000), 311 (3000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.30 с, 1.40 с, 2.88 с, 2.88 м (7H, i-Pr), 3.90 с (3H, MeO), 7.21 д, 7.50 м (3H, C_6H_3), 9.96 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 222 (15%), $[M-OCCHMe_2]^+$ 152 (100%), $[M-MeOC_6H_3(O)CHO]^+$ 71 (92%). Найдено (%): C 65.07, H 6.46. $C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено (%): C 64.86, H 6.31. M 222.2.

и - В а л е р а т в а н и л и н а (IVе), выход 84%, бесцветная жидкость, т. кип. 129-130°C (0.5 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 1.1807, n_D^{20} 1.5273. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3074, 3012, 2962, 2936, 2874, 2860, 2736, 1764, 1701, 1601, 1503, 1466, 1423, 1391, 1371, 1322, 1284, 1272, 1198, 1181, 1149, 1119, 1092, 1082, 1032, 964, 913, 866, 835, 781, 733, 645, 585, 548. УФ спектр, λ_{max} . (ε): 206 (7000), 224 (14000), 261 (7000), 310 (3000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.96 т (3H, Me), 1.20-1.90 м $[4H, (CH_2)_2]$, 2.62 т (2H, CH_2), 3.96 с (3H, OMe), 7.15 д, 7.38 м (3H, C_6H_3), 9.90 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 236 (8%), $[M-OC(CH_2)_3Me]^+$ 152 (100%), $[M-MeOC_6H_3(O)CHO]^+$ 85 (51%). Найдено (%): C 66.29, H 7.02. $C_{13}H_{16}O_4$. Вычислено (%): C 66.09, H 6.83. M 236.3.

и - В а л е р а т в а н и л и н а (IVж), выход 84%, бесцветная жидкость, т. кип. 129-130°C (0.5 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 1.1825, n_D^{20} 1.5235. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3117, 3070, 3010, 2957, 2934, 2870, 2855, 2743, 1766, 1704, 1601, 1503, 1466, 1424, 1390, 1322, 1272, 1200, 1145, 1120, 1032, 965, 915, 866, 835, 780, 735, 645, 585, 545. УФ спектр, λ_{max} . (ε): 206 (8000), 223 (14000), 260 (7000), 310 (3000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.06 д (6H, Me_2C), 1.35-2.90 м (3H, CH и CH_2), 3.96 с (3H, OMe), 7.12 д, 7.42 м (3H, C_6H_3), 9.91 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 236 (10%), $[M-OCCH_2CHMe_2]^+$ 152 (100%), $[M-MeOC_6H_3(O)CHO]^+$ 85 (91%). Найдено (%): C 66.27, H 7.04. $C_{13}H_{16}O_4$. Вычислено (%): C 66.09, H 6.83. M 236.3.

н - Капронат ванилина (IVз), выход 85%, бесцветная жидкость, т. кип. 155-156°C (0.5 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 1.1228, n_D^{20} 1.5068. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3110, 3070, 3010, 2958, 2935, 2872, 2856, 2743, 1765, 1704, 1602, 1503, 1465, 1424, 1392, 1321, 1271, 1200, 1144, 1120, 1033, 965, 915, 867, 835, 781, 736, 645, 585, 544. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ (ε): 207 (8000), 223 (14000), 260 (7000), 311 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 0.90 т (3H, Me), 1.12-1.90 м [6H, $(\text{CH}_2)_3$], 2.58 м (2H, CH_2), 3.88 с (3H, OMe), 7.13 д, 7.44 м (3H, C_6H_3), 9.95 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 250 (5%), $[\text{M}-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[\text{M}-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 99 (48%). Найдено (%): C 67.39, H 7.41. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено (%): C 67.18, H 7.25. M 250.3.

н - Эннантат ванилина (IVи), выход 82%, бесцветная жидкость, т. кип. 163-164°C (0.5 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 1.1033, n_D^{20} 1.5092. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3109, 3070, 3015, 2958, 2936, 2872, 2857, 2744, 1764, 1704, 1601, 1503, 1464, 1424, 1390, 1322, 1271, 1201, 1144, 1120, 1032, 965, 914, 867, 835, 782, 736, 644, 585, 545. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ (ε): 207 (7000), 224 (14000), 261 (7000), 310 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 0.96 т (3H, Me), 1.15-1.88 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 2.51 м (2H, CH_2), 3.86 с (3H, OMe), 7.12 д, 7.45 м (3H, C_6H_3), 9.91 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 264 (4%), $[\text{M}-\text{OC}(\text{CH}_2)_5\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[\text{M}-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 113 (33%). Найдено (%): C 68.45, H 7.80. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено (%): C 68.16, H 7.63. M 264.3.

н - Каприлат ванилина (IVк), выход 77%, бесцветная жидкость, т. кип. 170-171°C (0.5 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 1.0949, n_D^{20} 1.5079. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3108, 3070, 3016, 2957, 2935, 2872, 2856, 2746, 1763, 1703, 1602, 1504, 1464, 1424, 1391, 1323, 1271, 1202, 1145, 1120, 1031, 965, 915, 867, 834, 782, 735, 644, 585, 544. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ (ε): 208 (8000), 224 (14000), 262 (7000), 310 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.32 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 1.79 м (2H, CH_2), 2.60 м (2H, CH_2), 3.88 с (3H, OMe), 7.14 д, 7.47 м (3H, C_6H_3), 9.90 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 278 (4%), $[\text{M}-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[\text{M}-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 127 (19%). Найдено (%): C 69.18, H 8.03. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Вычислено (%): C 69.04, H 7.91. M 264.3.

н - Тридеканат ванилина (IVл), выход 75%, мазеобразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3115, 3072, 3015, 2955, 2935, 2870, 2855, 2741, 1766, 1703, 1601, 1503, 1466, 1422, 1390, 1325, 1272, 1199, 1145, 1120, 1032, 964, 915, 866, 835, 780, 734, 645, 585. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ (ε): 206 (7000), 223 (14000), 260 (7000), 310 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 0.89 т (3H, Me), 1.30 м [18H, $(\text{CH}_2)_9$], 1.75 м (2H, CH_2), 2.59 м (2H, CH_2), 3.87 с (3H, OMe), 7.16 д, 7.41 м (3H, C_6H_3), 9.91 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 348 (3%), $[\text{M}-\text{OC}(\text{CH}_2)_{11}\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[\text{M}-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 197 (9%). Найдено (%): C 72.54, H 9.37. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Вычислено (%): C 72.38, H 9.26. M 348.5.

Хлорацетат ванилина (IVм), выход 78%, мазеобразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3070, 3050, 3015, 2970, 2942, 2922, 2845, 2805, 2755, 1770, 1692, 1600, 1507, 1471, 1427, 1396, 1377, 1280, 1220, 1209, 1155, 1126, 1033, 1014, 908, 862, 830, 739, 680, 600, 580. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ (ε): 208 (8000), 224 (16000), 261 (7000), 310 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 3.88 с (3H, MeO), 4.39 с

(2H, CH₂), 7.24 д, 7.50 м (3H, C₆H₃), 9.89 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 228 (56%), $[M-OCCH_2Cl]^+$ 152 (100%). Найдено (%): С 52.63, Н 4.08, Cl 15.39. С₁₀H₉ClO₄. Вычислено (%): С 52.53, Н 3.97, Cl 15.51. M 228.6.

3 – (4 – Толил) – оксипропионат ванилина (IVн), выход 76%, бесцветное кристаллическое соединение, т. пл. 63-64°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3120, 3085, 3032, 3015, 2995, 2933, 2882, 2857, 2831, 2817, 2790, 2729, 1773, 1704, 1599, 1511, 1462, 1396, 1376, 1327, 1290, 1276, 1248, 1209, 1179, 1131, 1042, 1028, 955, 910, 890, 880, 850, 827, 818, 781, 731, 590, 514. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$. (ε): 204 (15000), 221 (20000), 260 (7000), 306 (3000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.28 с (3H, Me), 3.06 т (2H, CH₂O), 3.86 с (3H, OMe), 4.35 т (2H, CH₂C=O), 6.63-7.52 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 9.90 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 314 (20%), $[M-MeOC_6H_3(O)CHO]^+$ 163 (100%), $[M-OC(CH_2)_2OC_6H_4Me]^+$ 152 (80%). Найдено (%): С 69.02, Н 5.97. С₁₈H₁₈O₅. Вычислено (%): С 68.78, Н 5.77. M 314.3.

Ацетат ваниля (Vб), выход 87%, бесцветное кристаллическое соединение, т. пл. 33-34°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 2982, 2934, 2907, 2880, 2850, 2830, 2736, 1768, 1694, 1600, 1592, 1509, 1479, 1441, 1392, 1370, 1320, 1288, 1273, 1210, 1197, 1156, 1040, 1011, 973, 900, 870, 832, 800, 786, 745, 726, 667, 632, 586, 528. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$. (ε): 206 (8000), 224 (15000), 261 (8000), 309 (3000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.41 т (3H, MeCH₃), 2.32 с [3H, MeC(O)], 4.11 к (2H, CH₂), 7.20 д, 7.45 м (3H, C₆H₃), 9.92 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 208 (13%), $[M-OCMe]^+$ 166 (100%), $[M-EtOC_6H_3(O)CHO]^+$ 43 (75%). Найдено (%): С 63.72, Н 5.84. С₁₁H₁₂O₄. Вычислено (%): С 63.46, Н 5.77. M 208.2.

Пропионат ваниля (Vв), выход 84%, бесцветное кристаллическое соединение, т. пл. 45-47°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3115, 3080, 3055, 2985, 2942, 2890, 2875, 2840, 2795, 2740, 1760, 1697, 1601, 1589, 1508, 1480, 1465, 1435, 1401, 1380, 1353, 1324, 1288, 1264, 1206, 1161, 1140, 1115, 1075, 1040, 1007, 973, 890, 872, 826, 800, 784, 585. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$. (ε): 205 (8000), 224 (14000), 261 (8000), 310 (3000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.35 м (6H, 2MeCH₃), 2.65 к (2H, CH₂C=O), 4.13 к (2H, CH₂O), 7.16 к, 7.45 м (3H, C₆H₃), 9.91 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 222 (12%), $[M-OCCH_2Me]^+$ 166 (100%), $[M-EtOC_6H_3(O)CHO]^+$ 57 (78%). Найдено (%): С 65.07, Н 6.44. С₁₂H₁₄O₄. Вычислено (%): С 64.86, Н 6.31. M 222.2.

н - Бугират ваниля (Vг), выход 92%, бесцветная жидкость, т. кип. 145-146°C (0.5 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 1.2009, n_D^{20} 1.5272. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3114, 3077, 3055, 2983, 2941, 2890, 2875, 2843, 2795, 2740, 1761, 1698, 1600, 1589, 1506, 1480, 1465, 1440, 1400, 1381, 1353, 1325, 1288, 1264, 1206, 1160, 1140, 1113, 1075, 1040, 1006, 973, 890, 872, 826, 800, 784, 585. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$. (ε): 206 (8000), 223 (15000), 261 (8000), 310 (3000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.03 т (3H, Me), 1.42 т (3H, MeCH₂O), 1.64 м (2H, CH₂), 2.52 т (2H, CH₂), 4.12 к (2H, MeCH₂O), 7.17 д, 7.44 м (3H, C₆H₃), 9.92 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 236 (9%), $[M-$

$\text{OC}(\text{CH}_2)_2\text{Me}]^+ 166$ (100%), $[\text{M-EtOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+ 71$ (58%). Найдено (%): С 66.34, Н 7.07. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено (%): С 66.09, Н 6.83. $M 236.3$.

и - Б у т и р а т в а н и л а л я (Vд), выход 93%, бесцветное кристаллическое соединение, т. пл. 45-46°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3120, 3080, 3055, 2990, 2975, 2939, 2895, 2880, 2842, 2790, 2740, 1752, 1697, 1600, 1586, 1508, 1420, 1435, 1400, 1385, 1320, 1288, 1262, 1160, 1117, 1099, 1033, 974, 916, 870, 821, 800, 785, 751, 655, 580. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$. (ε): 204 (8000), 223 (14000), 261 (7000), 310 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.27 д (6H, Me_2C), 1.38 т (3H, Me), 2.78 м (1H, CH), 4.08 к (2H, CH_2), 7.10 д, 7.40 м (3H, C_6H_3), 9.91 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 236 (16%), $[\text{M-OCCHMe}_2]^+ 166$ (100%), $[\text{M-EtOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+ 71$ (77%).

Найдено (%): С 66.29, Н 7.01. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено (%): С 66.09, Н 6.83. $M 236.3$.

и - В а л е р а т в а н и л а л я (Ve), выход 92%, бесцветная жидкость, т. кип. 150-151°C (0.5 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 1.1129, n_D^{20} 1.5213. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3110, 3076, 3055, 2984, 2941, 2891, 2875, 2845, 2795, 2740, 1763, 1698, 1602, 1589, 1506, 1480, 1465, 1441, 1402, 1381, 1353, 1325, 1288, 1264, 1206, 1161, 1140, 1113, 1075, 1040, 1006, 975, 890, 873, 826, 801, 784, 584. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$. (ε): 205 (7000), 223 (15000), 261 (8000), 310 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.00 т (3H, Me), 1.20-1.90 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.42 т (3H, MeCH_2O), 2.61 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 4.12 к (2H, MeCH_2O), 7.16 д, 7.43 м (3H, C_6H_3), 9.92 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 250 (5%), $[\text{M-OC}(\text{CH}_2)_3\text{Me}]^+ 166$ (100%), $[\text{M-EtOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+ 85$ (39%). Найдено (%): С 67.41, Н 7.45. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено (%): С 67.18, Н 7.25. $M 250.3$.

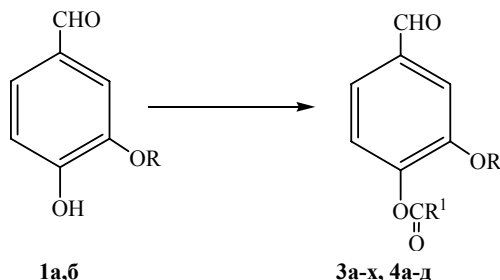
и - В а л е р а т в а н и л а л я (Vж), выход 82%, бесцветная жидкость, т. кип. 132-133°C (0.5 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 1.0954, n_D^{20} 1.5180. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3118, 3070, 3050, 3020, 2963, 2936, 2874, 2834, 2785, 2737, 1764, 1699, 1600, 1503, 1467, 1434, 1391, 1370, 1321, 1280, 1272, 1180, 1150, 1119, 1092, 1041, 973, 915, 897, 869, 830, 786, 744, 730, 650, 580. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$. (ε): 206 (7000), 224 (15000), 261 (8000), 310 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.08 д (6H, Me_2C), 1.40 т (3H, MeCH_2O), 1.40-2.85 м (3H, CH и CH_2), 4.11 к (2H, MeCH_2O), 7.12 д, 7.42 м (3H, C_6H_3), 9.91 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 250 (11%), $[\text{M-OCCH}_2\text{CHMe}_2]^+ 166$ (100%), $[\text{M-EtOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+ 85$ (44%). Найдено (%): С 67.49, Н 7.41. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено (%): С 67.18, Н 7.25. $M 250.3$.

Более подробно материалы подглавы 1.1. изложены в работах [16-21].

1.2. Сложные эфиры ароматических карбоновых кислот

Получение новых производных природных соединений, относящихся к эфирам ванилина и ванилала, с рядом ароматических и функционально замещенных алкилкарбоновых кислот **3а-х, 4а-д** явилось дальнейшим развитием работ, изложенных в Главе 1.1. [16]. Для синтеза сложных эфиров **3а-х, 4а-д** использовали методику, заключающуюся во взаимодействии соединений **1а, б** с соответствующими хлорангидридами ароматических и функционально

замещенных алкилкарбоновых кислот **2** в абсолютном дихлорметане в присутствии пиридина. Для синтеза сложных эфиров нами использованы хлорангидриды следующих карбоновых кислот **2**: каприновой, стеариновой, акриловой, метакриловой, олеиновой, бензойной, 4-толуиловой, фенилуксусной, 2-фенилмасляной, коричной, 2-(4-толуилокси)пропионовой, янтарной, 2-хлорбензойной, 4-хлорбензойной, 2,4-дихлорбензойной, 2,4-дихлорфеноксилуксусной, бромуксусной, 1,2-дибромгидрокориной, 4-бромбензойной, 3-нитробензойной и 4-нитробензойной. В результате этой реакции исходные фенолы **1а,б** превращены в соответствующие сложные эфиры **3а-х,4а-д** с выходами 80-90%.



R = CH₃, R¹ = (CH₂)₈CH₃ **3а**, (CH₂)₁₆CH₃ **3б**, CH=CH₂ **3в**, C(CH₃)=CH₂ **3г**, *цис*-(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ **3д**, C₆H₅ **3е**, 4-C₆H₄CH₃ **3ж**, CH₂C₆H₅ **3з**, CH₂CH(CH₃)C₆H₅ **3и**, *транс*-CH=CHC₆H₅ **3к**, 4-(CH₂)₂OC₆H₄CH₃ **3л**, 1/2 -(CH₂)₂-**3м**, 2-C₆H₄Cl **3н**, 4-C₆H₄Cl **3о**, 2,4-C₆H₃Cl₂ **3п**, 2,4-CH₂OC₆H₃Cl₂ **3р**, CH₂Br **3с**, CHBrCHBrC₆H₅ **3т**, 4-C₆H₄Br **3у**, 3-C₆H₄NO₂ **3ф**, 4-C₆H₄NO₂ **3х**; R = CH₂CH₃, R¹ = C₆H₅ **4а**, 4-C₆H₄CH₃ **4б**, 1/2 -(CH₂)₂- **4в**, 2-C₆H₄Cl **4г**, 4-C₆H₄Cl **4д**.

Полученные ароматические соединения **3а-х,4а-д** содержат альдегидную, сложноэфирную, метокси- или этоксигруппы, а также ряд заместителей, связанных со структурными фрагментами исходных хлорангидридов карбоновых кислот **2**, что позволяет использовать эти соединения в качестве синтонов для дальнейших химических превращений. Можно ожидать, что сложные эфиры **3а-х,4а-д** окажутся перспективными для изучения их антимикробной и радиопротекторной активности [155-157].

Строение синтезированных сложных эфиров **3а-х,4а-д** подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, спектров ЯМР ¹H, ИК- и УФ-спектров. Чистота полученных соединений, по данным ЯМР ¹H-спектроскопии, составляла 98±1%.

Сложные эфиры ванилина и ваниляля (3а-х,4а-д). К раствору 0.2 моль ванилина или ваниляля **1а,б** в 500 мл абсолютного дихлорметана добавляли 0.25 моль абсолютного пиридина и небольшими порциями при перемешивании путем встряхивания реакционной колбы прибавляли 0.2 моль соответствующего хлорангидрида карбоновой кислоты **2** (в случае использования дихлорангидрида

янтарной кислоты - прибавляли 0.1 моль). Реакционную смесь кипятили 1 ч, дихлорметан отгоняли при нагревании на водяной бане, остаток растворяли в 500 мл бензола, трижды промывали водой, трижды 5%-ным раствором бикарбоната натрия и сушили хлоридом кальция. Растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из смеси бензол-гексан или перегоняли в вакууме. Отогнанные дихлорметан и бензол могут быть использованы повторно после перегонки над P_2O_5 с елочным дефлегматором.

Капринат ванилина 3а. Выход 86%, т. пл. 35-36°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3067, 3050, 3014 (CH_{Ar}); 1764, 1720, 1695, 1681 ($C=O$); 1601, 1589, 1510, 1420, 1464, 1383 (Ar); 1473 (CH_2); 921, 884, 841, 783, 745, 725, 714 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 206 (8000), 224 (15000), 260 (7000), 310 (3000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.89 т (CH_3 , 3J 5.5 Гц), 1.20-1.50 м [$(CH_2)_6$], 1.82 т (CH_2 , 3J 5.5 Гц), 2.60 т ($CH_2C=O$, 3J 7.4 Гц), 3.89 с (CH_3O), 7.10-7.55 м (C_6H_3), 9.94 с (CHO). Найдено, % С 70.91; Н 8.67. M 291.8. $C_{18}H_{26}O_4$. Вычислено, %: С 70.56; Н 8.55. M 306.4.

Стеарат ванилина 3б. Выход 89%, т. пл. 32-33°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3110, 3072, 3014 (CH_{Ar}); 1765, 1704 ($C=O$); 1601, 1504, 1466, 1422, 1390 (Ar); 1475 (CH_2); 964, 915, 865, 835, 780, 734, 645, 585 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 205 (8000), 223 (14000), 260 (6000), 310 (3000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.88 т (CH_3 , 3J 4.7 Гц), 1.15-2.05 м [$(CH_2)_{15}$], 2.67 т ($CH_2C=O$, 3J 7.3 Гц), 3.89 с (CH_3O), 7.10-7.60 м (C_6H_3), 9.94 с (CHO). Найдено, %: С 75.03; Н 10.24. M 392.1. $C_{26}H_{42}O_4$. Вычислено, %: С 74.60; Н 10.11. M 418.6.

Акрилат ванилина (IIIв). Выход 80%, т. кип. 140-141°C (0.5 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 1.3428, n_D^{20} 1.5555. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3110, 3080, 3045, 3010 ($=CH$ и CH_{Ar}); 1767, 1751, 1701 ($C=O$); 1640 ($C=C$); 1601, 1503, 1466, 1423, 1404, 1391 (Ar); 920, 895, 875, 835, 800, 780, 734 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 208 (12000), 219 (18000), 254 (9000), 303 (4000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.90 с (CH_3O), 5.80-6.85 м ($CH=CH_2$), 7.15-7.65 м (C_6H_3), 9.96 с (CHO). Найдено, %: С 64.32; Н 5.09. M 193.4. $C_{11}H_{10}O_4$. Вычислено, %: С 64.07; Н 4.89. M 206.2.

Метакрилат ванилина (IIIг). Выход 82%, т. пл. 46-47°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3100, 3080, 3040, 3015 ($=CH$ и CH_{Ar}); 1768, 1750, 1700 ($C=O$); 1645 ($C=C$); 1600, 1505, 1465, 1423, 1405, 1390 (Ar); 920, 895, 875, 830, 800, 780, 735 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 207 (13000), 220 (18000), 255 (9000), 300 (4000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.08 т (CH_3 , 3J 0.9 Гц), 3.90 с (CH_3O), 5.77 т ($=CH$, 3J 1.1 Гц), 6.37 т ($=CH$, 3J 0.9 Гц), 7.15-7.65 м (C_6H_3), 9.93 с (CHO). Найдено, %: С 65.88; Н 5.67. M 208.5. $C_{12}H_{12}O_4$. Вычислено, %: С 65.45; Н 5.49. M 220.2.

Олеат ванилина (IIIд). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.1563, n_D^{20} 1.5040. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3040, 3015 (CH_{Ar}); 3006 ($=CH$); 1767, 1703 ($C=O$); 920, 860, 820, 785, 733 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 202 (6000), 218 (17000), 255 (6000), 309 (3000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.88 т (CH_3 , 3J 4.6 Гц), 1.05-2.15 м [$(CH_2)_5$ и $(CH_2)_6$], 2.57 т ($CH_2C=O$, 3J 6.1 Гц), 3.88 с (CH_3O), 5.35 т [$2(=CH)$, 3J 4.0 Гц], 7.00-7.50 м

(C₆H₃), 9.93 с (CHO). Найдено, %: С 75.19; Н 10.02. *М* 394.7. С₂₆Н₄₀О₄. Вычислено, %: С 74.96; Н 9.68. *М* 416.6.

Бензоат ванилина (Ше). Выход 90%, т. пл. 71-72°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3110, 3094, 3066, 3050, 3035, 3010 (CH_{Ar}); 1734, 1695, 1681 (C=O); 1601, 1503, 1465, 1452, 1426, 1398 (Ar); 940, 872, 856, 817, 806, 734, 702, 677, 587, 550 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 204 (23000), 220 (30000), 258 (18000), 308 (6000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.88 с (CH₃O), 7.20-7.70, 8.05-8.30 м (C₆H₃ и C₆H₅), 9.97 с (CHO). Найдено, %: С 70.57; Н 5.03. *М* 248.4. С₁₅Н₁₂О₄. Вычислено, %: С 70.31; Н 4.72. *М* 256.3.

4-Метилбензоат ванилина (Шж). Выход 87%, т. пл. 91-92°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3109, 3072, 3011 (CH_{Ar}); 1736, 1701, 1686 (C=O); 1609, 1598, 1502, 1465, 1426, 1399 (Ar); 938, 882, 870, 852, 837, 804, 782, 747, 731, 687, 645, 636, 606, 593, 549 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 208 (25000), 221 (25000), 253 (27000), 308 (6000). Спектр ¹H, δ, м.д.: 2.44 с (CH₃), 3.86 с (CH₃O), 7.15-7.55, 7.90-8.15 м (C₆H₃ и C₆H₄), 9.95 с (CHO). Найдено, %: С 71.35; Н 5.41. *М* 262.7. С₁₆Н₁₄О₄. Вычислено, %: С 71.10; Н 5.22. *М* 270.3.

Фенилацетат ванилина (Шз). Выход 89%, т. кип. 179-180°C (0.5 мм рт.ст.), d_{20}^{20} 1.2835, n_D^{20} 1.5810. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3110, 3090, 3080, 3040, 3010 (CH_{Ar}); 1764, 1700 (C=O); 1600, 1499, 1480, 1420, 1390 (Ar); 1470 (CH₂); 900, 880, 830, 780, 720, 703, 660 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 210 (15000), 218 (16000), 256 (8000), 308 (4000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.79 с (CH₂), 3.89 с (CH₃O), 7.10-7.50 м (C₆H₃ и C₆H₅), 9.89 с (CHO). Найдено, %: С 71.30; Н 5.44. *М* 260.1. С₁₆Н₁₄О₄. Вычислено, %: С 71.10; Н 5.22. *М* 270.3.

3-Фенилбутират ванилина (Ши). Выход 85%, т. пл. 69-70°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3113, 3080, 3061, 3040, 3025 (CH_{Ar}); 1756, 1702, 1689 (C=O); 1601, 1501, 1451, 1425, 1396, 1362 (Ar); 1467 (CH₂); 930, 885, 843, 810, 765, 733, 700, 652 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 210 (16000), 255 (8000), 307 (4000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.42 д (CH₃, ³J 7.4 Гц), 2.88 д (CH₂, ³J 7.4 Гц), 3.38 к (CH, ³J 7.4 Гц), 3.79 с (CH₃O), 6.90-7.45 м (C₆H₃ и C₆H₅), 9.89 с (CHO). Найдено, %: С 72.68; Н 6.30. *М* 283.9. С₁₈Н₁₈О₄. Вычислено, %: С 72.47; Н 6.08. *М* 298.3.

Циннамат ванилина (Шк). Выход 84%, т. пл. 59-60°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3110, 3090, 3025, 3010 (CH_{Ar}); 3060 (=CH); 1738, 1725, 1700, 1688 (C=O); 1636 (C=C); 1600, 1580, 1503, 1470, 1453, 1425, 1391 (Ar); 976, 920, 875, 863, 840, 780, 766, 740, 707, 680, 645 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 206 (32000), 220 (41000), 280 (38000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.90 с (CH₃O), 7.10-7.90 м (CH=CH, C₆H₃ и C₆H₅), 9.96 с (CHO). Найдено, %: С 72.53; Н 5.19. *М* 273.0. С₁₇Н₁₄О₄. Вычислено, %: С 72.33; Н 5.00. *М* 282.3.

3-(4-Толилокси)пропионат ванилина (Шл). Выход 81%, т. пл. 63-64°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3120, 3085, 3032, 3015 (CH_{Ar}); 1773, 1704 (C=O); 1599, 1511, 1396, 1376 (Ar); 1462 (CH₂); 955, 910, 890, 880, 850, 827, 818, 781, 731, 590 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 204 (15000), 221 (20000), 260 (7000), 306 (3000). Спектр

ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.28 с (CH_3), 3.06 т (CH_2O , 3J 6.3 Гц), 3.86 с (CH_3O), 4.35 т ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, 3J 6.3 Гц), 6.63-7.52 м (C_6H_3 и C_6H_4), 9.90 с (CHO). Найдено, %: С 69.02; Н 5.97. *М* 303.6. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено, %: 68.78; Н 5.77. *М* 314.3.

Сукцинат ванилина (Шм). Выход 84%, т. пл. 130-131°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3110, 3073, 3050, 3010 (CH_{Ar}); 1756, 1704 ($\text{C}=\text{O}$); 1601, 1592, 1508, 1502, 1455, 1424, 1396 (Ar); 1472 (CH_2); 944, 917, 881, 868, 836, 803, 781, 735, 677, 587 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (50000), 220 (70000), 258 (39000), 305 (15000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.04 с [$(\text{CH}_2)_2$], 3.84 с ($2\text{CH}_3\text{O}$), 7.12-7.55 м ($2\text{C}_6\text{H}_3$), 9.90 с (2CHO). Найдено, %: С 62.63; Н 5.02. *М* 372.7. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$. Вычислено, %: С 62.18; Н 4.70. *М* 386.4.

2-Хлорбензоат ванилина (Шн). Выход 86%, т. пл. 91-92°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3067, 3020 (CH_{Ar}); 1746, 1701, 1686 ($\text{C}=\text{O}$); 1600, 1590, 1505, 1468, 1455, 1430, 1421, 1390 (Ar); 961, 876, 856, 814, 790, 741, 710, 683, 650, 630, 595 (CH_{Ar}); 550 ($\text{C}-\text{Cl}$). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (27000), 219 (23000), 255 (12000), 304 (4000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.90 с (CH_3O), 7.15-7.55, 8.00-8.25 м (C_6H_3 и C_6H_4), 9.97 с (CHO). Найдено, %: С 62.24; Н 4.06; Cl 11.92. *М* 281.1. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}_4$. Вычислено, %: С 61.98; Н 3.81; Cl 12.20. *М* 290.7.

4-Хлорбензоат ванилина (Шо). Выход 84%, т. пл. 98-99°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3105, 3093, 3074, 2999 (CH_{Ar}); 1743, 1703 ($\text{C}=\text{O}$); 1593, 1501, 1480, 1463, 1422, 1400, 1391 (Ar); 958, 873, 858, 847, 817, 780, 748, 730, 678, 637, 588 (CH_{Ar}); 522 ($\text{C}-\text{Cl}$). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (25000), 220 (21000), 252 (15000), 303 (4000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.93 с (CH_3O), 7.20-7.60, 8.05-8.25 м (C_6H_3 и C_6H_4), 9.98 с (CHO). Найдено, %: С 62.16; Н 4.01; Cl 11.98. *М* 282.4. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}_4$. Вычислено, %: С 61.98; Н 3.81; Cl 12.20. *М* 290.7.

2,4-Дихлорбензоат ванилина (Шп). Выход 87%, т. пл. 102-103°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3080, 3068, 3040, 3027 (CH_{Ar}); 1746, 1705, 1689 ($\text{C}=\text{O}$); 1598, 1594, 1556, 1509, 1470, 1465, 1417, 1392, 1379 (Ar); 961, 937, 900, 871, 852, 845, 835, 802, 784, 735, 675, 642, 588 (CH_{Ar}); 559, 526 ($\text{C}-\text{Cl}$). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 212 (32000), 255 (15000), 306 (3000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.90 с (CH_3O), 7.00-7.65, 7.95-8.55 м ($2\text{C}_6\text{H}_3$), 9.97 с (CHO). Найдено, %: С 55.85; Н 3.28; Cl 21.56. *М* 311.8. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 55.41; Н 3.10; Cl 21.81. *М* 325.1.

2,4-Дихлорфеноксиацетат ванилина (Шр). Выход 81%, т. пл. 115—116°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3106, 3085, 3077, 3055, 3038, 3020 (CH_{Ar}); 1769, 1699, 1686 ($\text{C}=\text{O}$); 1600, 1504, 1680, 1425, 1396, 1380 (Ar); 1470 (CH_2); 960, 946, 923, 862, 840, 823, 801, 751, 735, 716, 697, 680, 648, 583 (CH_{Ar}); 557, 536 ($\text{C}-\text{Cl}$). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (27000), 222 (17000), 257 (5000), 280 (5000), 295 (5000), 308 (4000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.87 с (CH_3O), 4.98 с (CH_2), 6.85-7.55 м ($2\text{C}_6\text{H}_3$), 9.93 с (CHO). Найдено, %: С 54.49; Н 3.64; Cl 19.78. *М* 334.6. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 54.11; Н 3.41; Cl 19.96. *М* 355.2.

Бромацетат ванилина (Шс). Выход 83%, т. пл. 43-44°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3017 (CH_{Ar}); 1786, 1701 ($\text{C}=\text{O}$); 1602, 1503, 1423, 1391 (Ar); 1466 (CH_2); 960,

920, 880, 850, 814, 781, 733, 680, 635, 590 (CH_{Ar}); 540 (C-Br). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (13000), 230 (13000), 278 (8000), 308 (8000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.90 с (CH_3O), 4.36 с (CH_2), 7.20-7.60 м (C_4H_3), 9.95 с (CHO). Найдено, %: С 44.17; Н 3.47; Br 28.89. M 265.4. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_4$. Вычислено, %: С 43.98; Н 3.32; Br 29.26. M 273.1.

1,2-Дибром-2-фенилпропионат ванилина (Шт). Выход 80%, т. пл. 82-83°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3100, 3090, 3025, 3010 (CH_{Ar}); 1785, 1700 (C=O); 1599, 1510, 1396, 1375 (Ar); 955, 910, 890, 880, 850, 826, 818, 780, 730, 590 (CH_{Ar}), 540 (C-Br). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 209 (17000), 257 (9000), 308 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.29 с (CH), 3.89 с (CH_3O), 4.95-5.55 м (CH), 6.95-8.45 м (C_6H_3 и C_6H_5), 9.95 с (CHO). Найдено, %: С 46.32; Н 3.28; Br 35.92. M 410.5. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 46.19; Н 3.19; Br 36.15. M 442.1.

4-Бромбензоат ванилина (Шу). Выход 84%, т. пл. 108-109°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3100, 3085, 3060, 3020 (CH_{Ar}); 1738, 1689 (C=O); 1587, 1507, 1483, 1468, 1421, 1399, 1381 (Ar); 868, 844, 813, 780, 749, 677, 590 (CH_{Ar}), 550 (C-Br). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (24000), 222 (21000), 255 (28000), 306 (5000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.88 с (CH_3O), 7.20-7.75, 7.95-8.15 м (C_6H_3 и C_6H_4), 9.97 с (CHO). Найдено, %: С 54.08; Н 3.45; Br 23.61. M 322.6. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrO}_4$. Вычислено, %: С 53.76; Н 3.31; Br 23.84. M 335.2.

3-Нитробензоат ванилина (Шф). Выход 82%, т. пл. 114-115°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3110, 3084, 3030, 3005 (CH_{Ar}); 1747, 1703, 1685 (C=O); 1616, 1601, 1501, 1479, 1462, 1421, 1396 (Ar); 1533, 1350 (NO_2); 958, 920, 909, 957, 818, 742, 732, 714, 657 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 220 (40000), 258 (17000), 305 (4000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.91 с (CH_3O), 7.00-7.90, 8.30-8.65, 8.85-9.10 м (C_6H_3 и C_6H_4), 10.00 с (CHO). Найдено, %: С 60.11; Н 3.87; N 4.33. M 291.8. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_6$. Вычислено, %: С 59.80; Н 3.68; N 4.65. M 301.3.

4-Нитробензоат ванилина (Шх). Выход 84%, т. пл. 189-190°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3110, 3080, 3055, 3020 (CH_{Ar}); 1746, 1703, 1689 (C=O); 1600, 1501, 1460, 1420, 1399 (Ar); 1526, 1350 (NO_2); 955, 880, 851, 820, 780, 130, 711, 645 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 221 (37000), 260 (20000), 305 (4000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.91 с (CH_3O), 7.151.45, 8.35-8.45 м (C_6H_3 и C_6H_4), 10.00 с (CHO). Найдено, %: С 60.04; Н 3.80; N 4.48. M 294.0. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_6$. Вычислено, %: С 59.80; Н 3.68; N 4.65. M 301.3.

Бензоат ваниляля (IVa). Выход 89%, т. пл. 68-69°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3077, 3053, 3010 (CH_{Ar}); 1139, 1697 (C=O); 1601, 1586, 1512, 1451, 1432, 1397, 1380 (Ar); 1477 (CH_2); 938, 879, 866, 823, 798, 782, 706, 675, 582 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (21000), 222 (31000), 258 (17000), 308 (5000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.30 т (CH_3 , 3J 7.4 Гц), 4.12 к (CH_2O , 3J 7.4 Гц), 7.15-7.70, 8.10-8.35 м (C_6H_3 и C_6H_5), 9.94 с (CHO). Найдено, %: С 71.39; Н 5.37. M 263.4. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 71.10; Н 5.22. M 270.3.

4-Метилбензоат ваниляля (IVб). Выход 87%, т. пл. 103-104°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3074, 3053, 3040, 3010 (CH_{Ar}); 1732, 1698 (C=O); 1609, 1603, 1590, 1512, 1431, 1399, 1378 (Ar); 1476 (CH₂); 870, 838, 825, 789, 777, 747, 696, 647, 636, 610, 586, 579 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (24000), 220 (24000), 253 (28000), 307 (6000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.27 т (CH₃, ³J 7.3 Гц), 2.41 с (CH₃), 4.08 к (CH₂O, ³J 7.3 Гц), 7.10-7.55, 7.75-8.15 м (C₆H₃ и C₆H₄), 9.90 с (CHO). Найдено, %: С 72.13; Н 5.91. М 271.9. С₁₇H₁₆O₄. Вычислено, %: С 71.82; Н 5.67. М 284.3.

Сукцинат ваниляля (IVв). Выход 82%, т. пл. 114-115°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3110, 3090, 3073, 3060, 3020 (CH_{Ar}); 1763, 1701 (C=O); 1601, 1500, 1435, 1414, 1393, 1371 (Ar); 1477 (CH₂); 949, 914, 897, 875, 840, 812, 790, 671, 588, 580 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (50000), 220 (70000), 258 (40000), 305 (14000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.35 т (2CH₃, ³J 7.4 Гц), 3.02 с [(CH₂)₂], 4.08 к (2CH₂O, ³J 7.4 Гц), 7.10-7.50 м (2C₆H₃), 9.90 с (2CHO). Найдено, %: С 64.04, Н 5.57. М 397.6. C₂₂H₂₂O₈. Вычислено, %: С 63.76; Н 5.35. М 414.4.

2-Хлорбензоат ваниляля (IVг). Выход 85%, т. пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3076, 3066, 3050, 3020 (CH_{Ar}); 1746, 1696 (C=O); 1505, 1436, 1392 (Ar); 1470 (CH₂); 900, 878, 862, 823, 814, 783, 739, 712, 681, 655, 590 (CH_{Ar}), 535 (C-Cl). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (28000), 220 (23000), 255 (12000), 305 (4000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.37 т (CH₃, ³J 7.4 Гц), 4.16 к (CH₂O, ³J 7.4 Гц), 7.20-7.60, 7.95-8.15 м (C₆H₃ и C₆H₄), 9.94 с (CHO). Найдено, %: С 63.27; Н 4.42; Cl 11.25. М 295.8. С₁₆H₁₃ClO₄. Вычислено, %: С 63.06; Н 4.30; Cl 11.63. М 304.1.

4-Хлорбензоат ваниляля (IVд). Выход 83%, т. пл. 84-85°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3095, 3080, 3050, 3015 (CH_{Ar}); 1745, 1696 (C=O); 1597, 1503, 1436, 1398 (Ar); 1470 (CH₂); 902, 872, 862, 842, 822, 744, 676, 637, 587 (CH_{Ar}); 520 (C-Cl). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (25000), 220 (20000), 252 (15000), 304 (4000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.32 т (CH₃, ³J 7.4 Гц), 4.13 к (CH₂O, ³J 7.4 Гц), 7.25-7.60, 7.95-9.20 м (C₆H₃ и C₆H₄), 9.96 с (CHO). Найдено, %: С 63.30; Н 4.51; Cl 11.37. М 293.9. С₁₆H₁₃ClO₄. Вычислено, %: С 63.06; Н 4.30; Cl 11.63. М 304.1.

Более подробно материалы подглавы 1.2. изложены в работах [22, 23].

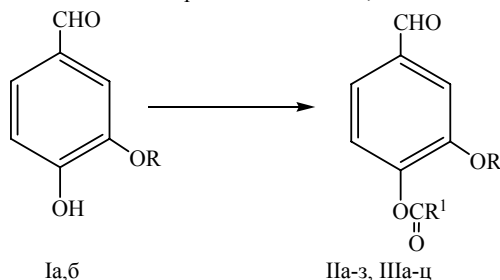
1.3. Сложные эфиры функционально замещенных карбоновых кислот

Новые, преимущественно функционально замещенные сложные эфиры ванилина и ваниляля, синтез и свойства которых не вошли в подглавы 1.1. и 1.2., получали по более упрощенной и удобной в технологическом отношении методике синтеза по сравнению с описанной в работах [16-23].

Сложные эфиры (IIа-з, IIIа-ц) синтезировали взаимодействием ванилина и ваниляля (Iа,б) с хлорангидридами соответствующих алкил- и арилкарбоновых кислот в абсолютном бензоле в присутствии пиридина. Использовали стехиометрическое соотношение реагентов 1:1:1. В результате этой реакции

исходные альдегидофенолы (Ia,б) были превращены в соответствующие сложные эфиры (Па-з, Ша-ц) с выходом 90-96%. Сложные эфиры ванилина и ваниляля (Па-з, Ша-ц) представляют собой бесцветные вязкие жидкости или кристаллические вещества (кристаллизующиеся из смеси бензола с гексаном) (Таблица 1.3.1.). Сложные эфиры не нуждаются в дополнительной очистке, перегонке или перекристаллизации [39].

Строение и состав сложных эфиров ванилина и ваниляля (Па-з, Ша-ц) подтверждены данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 2.), данными спектров ИК, УФ и ЯМР ^1H . Чистота этих соединений по данным спектроскопии ЯМР ^1H , составила $98 \pm 1\%$.



II, R = Me, R¹ = (CH₂)₇Me (а), (CH₂)₁₄Me (б), C₆H₁₁-цикло (в), (CH₂)₂C₆H₅ (г), CHBrCCl=CCl₂ (д), (CH₂)₂C(O)OMe (е), C(C≡N)=CHC₆H₅ (ж), C₆H₃(NO₂)_{2-3,5} (з); III, R = Et, R¹ = (CH₂)₄Me (а), (CH₂)₅Me (б), (CH₂)₆Me (в), (CH₂)₇Me (г), (CH₂)₈Me (д), (CH₂)₁₁Me (е), (CH₂)₁₄Me (ж), (CH₂)₁₆Me (з), C₆H₁₁-цикло (и), CH₂C₆H₅ (к), (CH₂)₂C₆H₅ (л), CH₂CHMeC₆H₅ (м), CH=CHC₆H₅-транс (н), CHBrCCl=CCl₂ (о), CHBrCHBrC₆H₅ (п), (CH₂)₂C(O)OMe (р), C(C≡N)=CHC₆H₅ (с), C₆H₃Cl₂-2,4 (т), CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 (у), C₆H₄NO₂-3 (ф), C₆H₄NO₂-4 (х), C₆H₃(NO₂)_{2-3,5} (ц).

В ИК спектрах сложных эфиров ванилина и ваниляля (Па-з, Ша-ц) присутствуют следующие характеристические полосы поглощения ν , см⁻¹: 3100-3000 (CH_{Ar}), 2990-2795 (CH_{Alk}), 2740±5 (CH группы CHO), 1720-1770 (C=O сложноэфирной группы), 1695-1705 (C=O группы CHO), 1600-1350 (колебания ароматической системы), 1300-1000 (колебания C-O), 800-600 (CH_{Ar}).

В УФ спектрах сложных эфиров ванилина и ваниляля (Па-з, Ша-ц) наблюдаются следующие максимумы поглощения $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 206 (9000), 224 (15000), 260 (8000), 310 (3000), обусловленные наличием 4-алканойлокси-3-алкоксибензальдегидного фрагмента.

В ЯМР ^1H спектрах, δ , м.д., производных ванилина и ваниляля (Па-з) группа MeO проявляется в виде синглета в области 3.90-3.96, у производных ваниляля (Ша-ц) группа EtO проявляется в виде триплета при 1.40-1.45 (Me) и квартета при 4.08-4.18 (CH₂). Ароматические протоны сложных эфиров (Па-з, Ша-ц) располагаются в виде мультиплетов в области 7.10-7.60 (C₆H₃), альдегидный протон (CHO) проявляется в виде синглета в области 9.95-10.00.

В ИК, УФ и В ЯМР ^1H спектрах соединений (Па-з, Ша-ц) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, характерные для соответствующих фрагментов сложноэфирных групп [39].

Таблица 2.

Свойства сложных эфиров ванилина и ваниляля (Па-з, Ша-ц).

№	Выход, %	Т пл., °С	Найдено, %	
			С	Н
Па*	90	–	70.02	8.34
Пб	92	37-38	74.05	9.93
Пв	90	73-74	68.90	7.11
Пг	93	46-47	71.94	5.75
Пд**	93	103-104	36.08	2.12
Пе	90	72-73	58.91	5.42
Пж**	94	165-166	70.58	4.35
Пз**	96	163-164	52.17	3.10
Ша*	90	–	68.37	7.65
Шб*	93	–	69.18	8.01
Шв*	92	–	70.02	8.29
Шг*	92	–	70.64	8.60
Шд*	93	–	71.45	8.95
Ше	91	42-43	73.08	9.49
Шж	90	35-36	74.30	10.00
Шз	96	47-48	75.14	10.31
Ши	92	61-62	69.75	7.42
Шк*	91	–	71.98	5.77
Шл	93	73-74	72.74	6.19
Шм*	94	–	73.32	6.58
Шн	93	107-108	73.21	5.60
Шо**	94	84-85	37.66	2.47
Шп**	94	110-111	47.50	3.59
Шр*	92	–	60.27	5.85
Шс**	93	127-128	71.54	4.76
Шт**	90	117-118	56.92	3.70
Шу**	91	107-108	55.68	3.95
Шф**	91	133-134	61.20	4.25
Шх**	90	155-156	61.15	4.20
Шц**	90	137-138	53.60	3.38

Продолжение таблицы 2.

№	Формула	Вычислено, %		М	
		С	Н	найдено	вычислено
Па*	C ₁₇ H ₂₄ O ₄	69.84	8.27	281.9	292.4
Пб	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	73.81	9.81	372.3	390.6
Пв	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	68.69	6.92	252.7	262.3
Пг	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	71.82	5.67	275.5	284.3
Пд**	C ₁₂ H ₈ BrCl ₃ O ₄	35.81	2.00	393.4	402.5
Пе	C ₁₃ H ₁₄ O ₆	58.65	5.30	254.4	266.3
Пж**	C ₁₈ H ₁₃ NO ₄	70.35	4.26	300.2	307.3
Пз**	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₈	52.03	2.91	328.3	346.3
Па*	C ₁₅ H ₂₀ O ₄	68.16	7.63	258.6	264.3
Пб*	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	69.04	7.91	270.1	278.3
Пв*	C ₁₇ H ₂₄ O ₄	69.84	8.27	286.6	292.4
Пг*	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	70.56	8.55	299.2	306.4
Пд*	C ₁₉ H ₂₈ O ₄	71.22	8.81	313.0	320.4
Пе	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	72.89	9.45	354.7	362.5
Пж	C ₂₅ H ₄₀ O ₄	74.22	9.96	395.6	404.6
Пз	C ₂₇ H ₄₄ O ₄	74.96	10.25	426.8	432.6
Пи	C ₁₆ H ₂₀ O ₄	69.55	7.29	270.0	276.3
Пк*	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	71.82	5.67	277.1	284.3
Пл	C ₁₈ H ₂₄ O ₄	72.47	6.08	290.3	298.3
Пм*	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	73.06	6.45	300.5	312.4
Пн	C ₁₈ H ₁₆ O ₄	72.96	5.44	288.7	296.3
По**	C ₁₃ H ₁₀ BrCl ₃ O ₄	37.49	2.42	402.9	416.5
Пп**	C ₁₈ H ₁₆ Br ₂ O ₄	47.40	3.54	442.3	456.1
Пр*	C ₁₄ H ₁₆ O ₆	60.00	5.75	271.7	280.3
Пс**	C ₁₉ H ₁₅ NO ₄	71.33	4.70	314.6	321.3
Пг**	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ O ₄	56.66	3.57	329.8	339.2
Пу**	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₂ O ₅	55.31	3.82	354.2	369.2
Пф**	C ₁₆ H ₁₃ NO ₆	60.95	4.16	303.4	315.3
Пх**	C ₁₆ H ₁₃ NO ₆	60.95	4.16	308.0	315.3
Пц**	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₈	53.34	3.36	348.9	360.3

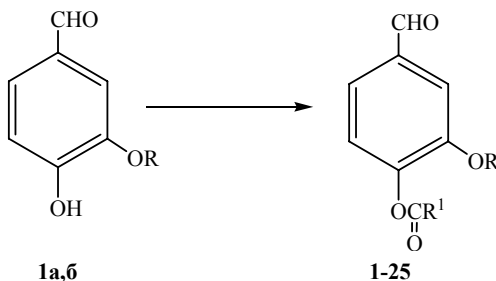
Примечание. * d^{20}_{20} , n_D^{20} : 0.9908, 1.5090 (Па); 0.9169, 1.5090 (Па); 0.9679, 1.5070 (Пб); 0.9358, 1.5065 (Пв); 0.9103, 1.5060 (Пг); 0.9213, 1.5030 (Пд); 1.2079, 1.5700 (Пк); 1.0866, 1.5580 (Пм); 1.1222, 1.5234 (Пр). ** Br+Cl, %: найдено – 46.10, вычислено – 46.28 (Пд); N %: найдено – 7.90, вычислено – 8.09 (Пз); N %: найдено – 4.30, вычислено – 4.56 (Пж); Br+Cl, %: найдено – 44.45, вычислено – 44.72 (По); Br, %: найдено – 34.88, вычислено – 35.04 (Пп); N %: найдено – 4.03, вычислено – 4.36 (Пс); Cl, %: найдено – 20.70, вычислено – 20.91 (Пг); Cl, %: найдено – 18.93,

вычислено – 19.21 (Шу); N %: найдено – 4.37, вычислено – 4.44 (Шф); N %: найдено – 4.30, вычислено – 4.44 (Шх); N %: найдено – 7.51, вычислено – 7.78 (Шц).

Ванилин- и ванилальканоаты (Ша-з, Ша-ц). К раствору 0.02 моль ванилина или ванилала (Ia,б) и 0.02 моль хлорангидрида алкил- или арилкарбоновой кислоты в 50 мл бензола при перемешивании путем встряхивания реакционной колбы прибавляли 0.02 моль раствора пиридина в 10 мл бензола. Реакционную смесь герметически закрывали и оставляли на 10-12 ч при температуре 20-23°C, периодически перемешивали осторожным встряхиванием. Затем смесь переносили в делительную воронку, тщательно промывали водой и 20%-ным раствором NaCl для подавления образования эмульсии, 2-3 раза промывали 5%-ным раствором NaHCO₃. Органический слой отделяли, фильтровали через бумажный фильтр. Бензол удаляли в вакууме, не допуская нагревания остатка выше 30°C. Соединения (Пб-з, Ше-и, л, н-п, с-ц) кристаллизовали из смеси бензола и гексана.

По аналогичным методикам были синтезированы и другие функционально замещенные сложные эфиры ванилина и ванилала, в том числе метил- и этилкарбонаты **1-4** [24],

1-адаментилметаноаты **5,6** [25, 26], сложные эфиры 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты **7,8** [27], 2,3,3-трихлор-2-пропеноат ванилина **9** [28], 3,4,4-трихлор-3-бутеноаты **10,11** [29, 30], (Z)-3,4,4,4-тетрахлорбут-2-еноаты **12,13** [31], 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еноаты **14,15** [39, 32], 4,5-дихлоризотиазол-3-метаноаты **16,17** [33, 34], *o*-С-карборанметаноаты **18,19** [35], *м*-С-карборанметаноаты **20,21** [36], *м*-C(7)-*изо*-пропил-C(1)-карборанметаноаты **22,23** [37] и сложные эфиры *м*-карборан-C(1),C(7)-дикарбоновой кислоты **24,25** [38] (Таблица 3.).



R = Me, R¹ = OMe **1**; R = Me, OEt **2**; R = Et, R¹ = OMe **3**; R = Et, OEt **4**; R = Me, R¹ = *I*-Ad **5**; R = Et, R¹ = *I*-Ad **6**; R = Me, R¹ = 1/2[4,4'-C₆H₄-C₆H₄] **7**; R = Et, R¹ = 1/2[4,4'-C₆H₄-C₆H₄] **8**; R = Me, R¹ = CCl=CCl₂ **9**; R = Me, R¹ = CH₂CCl=CCl₂ **10**; R = Et, R¹ = CH₂CCl=CCl₂ **11**; R = Me, R¹ = (Z)-CCl₃CCl=CH **12**; R = Et, R¹ = (Z)-CCl₃CCl=CH **13**; R = Me, R¹ = Cl₂C=CClCHBr **14**; R = Et, R¹ = Cl₂C=CClCHBr **15**;

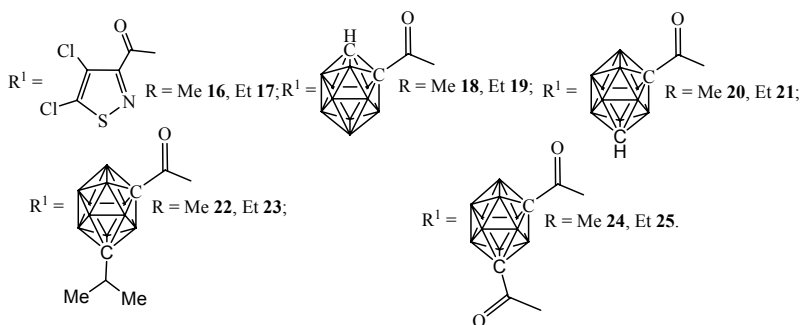


Таблица 3.

Свойства сложных эфиров ванилина и ваниляля **1-25.**

№	Выход, %	Т пл., °С	Найдено, %	
			С	Н
1	93	77-78	57.39	5.02
2	92	63-64	59.14	5.41
3	90	35-36	59.09	5.48
4	91	34-35	60.67	6.13
5	79	118-119	72.71	7.11
6	81	106-107	73.29	7.43
7	81	176-177	70.71	4.52
8	82	144-145	71.50	5.01
9 ¹	79	76-77	42.97	2.34
10 ²	76	—	44.81	3.10
11 ³	86	62-63	46.67	3.45
12 ⁴	80	—	40.42	2.29
13 ⁵	77	—	42.31	2.88
14 ⁶	93	103-104	36.08	2.12
15 ⁷	94	84-85	37.66	2.47
16 ⁸	83	163-164	43.62	2.25
17 ⁹	81	161-162	45.38	2.74
18 ¹⁰	83	53-54	41.28	5.84
19 ¹¹	81	86-87	43.15	6.19
20 ¹²	89	84-85	41.20	5.81
21 ¹³	90	96-97	43.07	6.12
22 ¹⁴	89	—	46.39	6.81
23 ¹⁵	89	—	47.93	7.12
24 ¹⁶	88	33-34	48.23	5.05
25 ¹⁷	87	75-76	50.19	5.46

Продолжение Таблицы 1.3.2.

№	Формула	Вычислено, %		М	
		С	Н	найдено	вычислено
1	C ₁₀ H ₁₀ O ₅	57.14	4.80	202.1	210.2
2	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	58.93	5.39	211.8	224.2
3	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	58.93	5.39	216.6	224.2
4	C ₁₂ H ₁₄ O ₅	60.50	5.92	229.4	238.2
5	C ₁₉ H ₂₂ O ₄	72.59	7.05	303.1	314.4
6	C ₂₀ H ₂₄ O ₄	73.15	7.37	321.5	328.4
7	C ₃₀ H ₂₂ O ₈	70.58	4.34	492.3	510.5
8	C ₃₂ H ₂₆ O ₈	71.37	4.87	519.1	538.6
9¹	C ₁₁ H ₇ Cl ₃ O ₄	42.68	2.28	295.4	309.5
10²	C ₁₂ H ₉ Cl ₃ O ₄	44.55	2.80	312.9	323.6
11³	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₃ O ₄	46.25	3.28	321.6	337.6
12⁴	C ₁₂ H ₈ Cl ₄ O ₄	40.26	2.25	324.4	358.0
13⁵	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₄ O ₄	41.97	2.71	359.6	372.0
14⁶	C ₁₂ H ₈ BrCl ₃ O ₄	35.81	2.00	393.4	402.5
15⁷	C ₁₃ H ₁₀ BrCl ₃ O ₄	37.49	2.42	402.9	416.5
16⁸	C ₁₂ H ₇ Cl ₂ NO ₄ S	43.39	2.12	316.5	332.2
17⁹	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ NO ₄ S	45.10	2.62	324.6	346.2
18¹⁰	C ₁₁ H ₁₈ B ₁₀ O ₄	40.98	5.63	307.9	322.4
19¹¹	C ₁₂ H ₂₀ B ₁₀ O ₄	42.85	5.99	328.7	336.4
20¹²	C ₁₁ H ₁₈ B ₁₀ O ₄	40.98	5.63	312.6	322.4
21¹³	C ₁₂ H ₂₀ B ₁₀ O ₄	42.85	5.99	329.0	336.4
22¹⁴	C ₁₄ H ₂₄ B ₁₀ O ₄	46.14	6.64	355.2	364.5
23¹⁵	C ₁₅ H ₂₆ B ₁₀ O ₄	47.60	6.92	356.9	378.5
24¹⁶	C ₂₀ H ₂₄ B ₁₀ O ₈	47.99	4.83	490.4	500.5
25¹⁷	C ₂₂ H ₂₈ B ₁₀ O ₈	49.99	5.34	209.7	528.6

Примечание. ¹ Cl, %: найдено – 34.18, вычислено – 34.36 **9**; ² d_{20}^{20} , n_D^{20} : 1.4391, 1.5745, Cl, %: найдено – 32.49, вычислено – 32.87 **10**; ³ Cl, %: найдено – 31.19, вычислено – 31.51 **11**; ⁴ d_{20}^{20} , n_D^{20} : 1.2615, 1.5780, Cl, %: найдено – 39.33, вычислено – 39.61 **12**; ⁵ d_{20}^{20} , n_D^{20} : 1.2406, 1.5705, Cl, %: найдено – 39.20, вычислено – 39.61; **13**; ⁶ Br+Cl, %: найдено – 46.10, вычислено – 46.28 **14**; ⁷ Br+Cl, %: найдено – 44.45, вычислено – 44.72 **15**; ⁸ Cl, %: найдено – 21.14, вычислено – 21.37, N, %: найдено – 3.99, вычислено – 4.22, S, %: найдено – 9.43, вычислено – 9.65 **16**; ⁹ Cl, %: найдено – 20.17, вычислено – 20.48, N, %: найдено – 3.91, вычислено – 4.05, S, %: найдено – 8.98, вычислено – 9.26 **17**; ¹⁰ B, %: найдено – 33.22, вычислено – 33.54 **18**; ¹¹ B, %: найдено – 31.80, вычислено – 32.14 **19**; ¹² B, %: найдено – 33.26, вычислено – 33.54 **20**; ¹³ B, %: найдено – 31.87, вычислено – 32.14 **21**; ¹⁴ d_{20}^{20} , n_D^{20} : 1.2554, 1.5655, B, %: найдено – 29.47, вычислено – 29.66 **22**; ¹⁵ d_{20}^{20} , n_D^{20} : 1.2130, 1.5620, B, %: найдено –

28.34, вычислено – 28.57 **23**; ¹⁶В, %: найдено – 21.38, вычислено – 21.60 **24**; ¹⁷В, %: найдено – 20.33, вычислено – 20.45 **25**.

Глава 2.

Оксимы, семикарбазиды, тиосемикарбазиды, фенилгидразоны, ацетали и диаминали сложных эфиров ванилинового ряда

Сложные эфиры ванилина и ванилала, описанные в Главе 1., представляют интерес в качестве доступных поставщиков ароматических структурных фрагментов, содержащих метокси-, этокси и сложноэфирные группы, в качестве удобных синтонов для целенаправленного синтеза различных классов биологически активных соединений [1-7]. Для их успешного получения является важным исследование реакций, которые позволяют синтезировать производные ванилина и ванилала по реакционноспособным альдегидным группам. Условия для проведения этих реакций должны подбираться таким образом, чтобы исключить гидролиз, алкоголиз, аммонолиз или омыление лабильных сложноэфирных групп. Нами специально разработаны мягкие и щадящие условия получения семикарбазидов, тиосемикарбазидов, фенилгидразонов, ацеталей, диаминалей и азометинов сложных эфиров ванилинового ряда, при которых не происходит гидролиза сложноэфирных групп.

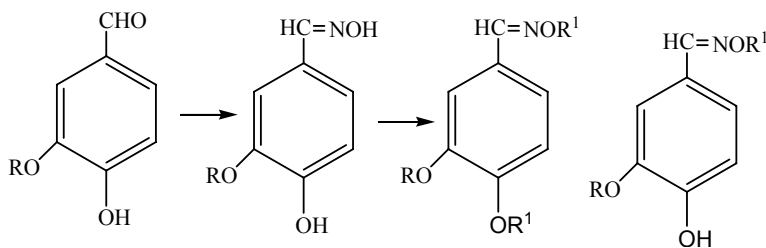
Попытки синтеза оксимов сложных эфиров ванилинового ряда, действием гидроксилamina на сложные эфиры ванилина или ванилала, из-за высокой основности гидроксилamina, приводили к частичному омылению сложноэфирных групп за счет гидролиза и перэтерификации, с образованием сложной смеси продуктов реакции.

2.1. Сложные эфиры оксимов ванилина и ванилала

Простые и сложные эфиры оксимов проявляют противовоспалительную, антимикробную, пестицидную, инсектицидную, фунгицидную и другие виды физиологической активности [158-164].

Оксимы ванилина и ванилала **2a,б**, полученные из ванилина и ванилала **1a,б** являются удобными и доступными синтонами в синтезе новых биологически активных соединений и душистых веществ, могут использоваться в качестве реагентов-хелатообразователей [165].

Исходные оксимы ванилина и ванилала **2a,б** были получены из ванилина и ванилала **1a,б**, путем нагревания спиртового раствора соединений **1a,б**, гидрохлорида гидроксилamina и бикарбоната натрия, в соответствии с литературными данными [166, 167].



1а,б

2а,б

3а-л, 4а-л

5а-в

1, 2, R = Me **а**, Et **б**; **3**, R = Me, **4**, R = Et; R¹ = Me(CH₂)_nC(O), n = 0 **а**, 1 **б**, 2 **в**, 3 **г**, 4 **д**, 5 **е**, 6 **ж**; Me₂CHC(O) **з**, Me₂CHCH₂C(O) **и**, C₆H₅C(O) **к**, ClCH₂C(O) **л**; **5**, R = Me, R¹ = Me(CH₂)₂C(O) **а**, Me(CH₂)₆C(O) **б**; R = Et, R¹ = Me(CH₂)₆C(O) **в**.

Сложные эфиры оксимов ванилина и ваниляля **3а-л**, **4а-л** были получены при взаимодействии оксимов **2а,б** с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии пиридина (соотношение реагентов 1:2:2) в среде абсолютного диэтилового эфира [168]. Этерификацию проводили простым смешением реагентов при комнатной температуре (18-20°C) и выдерживанием в течение 24-36 ч. Выход целевых эфиров **3а-л**, **4а-л** достигал 80-96%. Следует отметить, что гидроксильные группы оксимов **2а,б** более реакционноспособные, чем фенольные. При соотношении реагентов 1:1:1 в тех же условиях образуются фенолоэфиры оксимов **5а-в** с выходом 88-92%.

Строение синтезированных соединений **3а-л**, **4а-л**, **5а-в** было подтверждено данными элементного анализа, определением молекулярной массы, данными ИК-, УФ и ЯМР ¹H спектров. Чистота полученных соединений составляла 98±1%.

В ИК спектрах сложных эфиров оксимов **3а-л**, **4а-л**, **5а-в** присутствуют полосы поглощения ароматического ядра в области 3100-3000, 1600-1570, 1520-1505, 1420-1410 и 780-600 см⁻¹; полосы поглощения алкильной группы при 3000-2820 и 1470-1450 см⁻¹; валентных асимметричных колебаний C=O в области 1780-1750 см⁻¹; деформационных колебаний C-O в области 1200-1000 см⁻¹. В ИК спектрах фенолоэфиров **5а-в**, кроме того, отмечены полосы поглощения OH в области 3500-3200 см⁻¹. В УФ спектрах соединений **3а-л**, **4а-л**, **5а-в** наблюдаются максимумы поглощения при 215 (ε 16000), 220 (ε 12000) и 305 нм (ε 6000); **3к**, **4к** – 207 (ε 36000), 234 (ε 44000), 268 (ε 37000) и 305 нм (ε 12000). В спектрах ЯМР ¹H сложных эфиров **3а-л**, **5а,б** – производных ванилина, присутствует сигнал MeO в виде синглета около 3.90 м.д.; **4а-л**, **5в** – производных ваниляля, сигнал EtO проявляется в виде триплета около 1.40 м.д. (CH₃) и квартета около 4.10 м.д. (CH₂). Протоны ароматического ядра (C₆H₃) соединений **3а-л**, **4а-л**, **5а-в** выявляются в области 7.00-7.60 м.д.; ароматические протоны эфиров бензойной кислоты **3к**, **4к** – около 7.30-8.30 м.д. (C₆H₃ и 2C₆H₅). Сигнал протона HC=N группы в соединениях **3а-л**, **4а-л**, **5а-в** отмечается в виде синглета

в области 8.30-8.70 м.д., сигналы двух MeC(O)O групп ацетатов **3а**, **4а** – в виде двух синглетов около 2.25 и 2.35 м.д. В эфирах пропионовой кислоты **3б**, **4б** сигналы двух EtC(O)O групп наблюдаются как два триплета в области 1.10-1.50 м.д. (2Me) и двух кватетов – в области 2.40-2.90 м.д. (2CH₂). В ЯМР ¹H сложных эфиров **3в-ж**, **4в-ж**, **5а-в** можно выделить область проявления сигналов протонов концевых Me групп в области 0.90-1.20 м.д. и CH₂C(O)O групп в области 2.30-2.80 м.д. В спектрах **3з,и**, **4з,и** сигналы Me₂C проявляются в виде двух дублетов в области 0.90-1.40 м.д. В эфирах монохлоруксусной кислоты **3л**, **4л** присутствуют сигналы протонов двух ClCH₂C(O)O групп в виде двух синглетов около 4.28 и 4.37 м.д. В ЯМР ¹H фенолоэфиров **5а-в** OH группа отмечается наличием уширенного синглета около 6.30 м.д.

Сложные эфиры оксимов ванилина и ваниляля 3а-л, 4а-л, 5а-в. К раствору 20 ммоль оксима ванилина или ваниляля **2а,б** в 200 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли при 20-23°C 40 ммоль пиридина, а к полученной смеси – в один прием 40 ммоль хлорангидрида соответствующей карбоновой кислоты (соотношение реагентов 1:2:2, синтез соединений **3а-л**, **4а-л**). При использовании соотношения реагентов 1:1:1 были получены соединения **5а-в**. Реакционную смесь энергично взбалтывали и оставляли на 24-36 ч при 20-23°C. Осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, промывали эфиром. Эфирные растворы объединяли, промывали водой, 5% раствором бикарбоната натрия и сушили хлоридом кальция. Осушитель отфильтровывали, после чего удаляли растворитель. Соединения **3а-в,з,к,л**, **4а-г**, **з,к,л**, **5а-в** очищали методом низкотемпературной кристаллизации из смеси бензола и гексана (1:1), **3г-ж,и**, **4д-ж,и** – методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия Л1 40/250 мкм II степени активности по Брокману, нейтральный, элюент – смесь бензола с гексаном (1:1). Используемые растворители регенерировались для повторного применения кипячением и перегонкой над алюмогидридом лития.

1-Ацетилокси-4 (N-ацетилоксииминометил)-2-метоксибензол 3а. Выход 80%, т. пл. 88-89°C. C₁₂H₁₃NO₅. *M*: найдено 243.4, вычислено 251.2.

2-Метокси-1-пропионилокси-4-(N-пропионилоксииминометил)бензол 3б. Выход 92%, т. пл. 61-62°C. C₁₄H₁₇NO₅. *M*: найдено 264.7, вычислено 279.3.

1-н-Бутирилокси-4-(N-н-бутирилоксииминометил)-2-метоксибензол 3в. Выход 87%, т. пл. 52-53°C. C₁₆H₂₁NO₅. *M*: найдено 291.4, вычислено 307.3.

1-н-Валерилокси-4-(N-н-валерилоксииминометил)-2-метоксибензол 3г. Выход 94%, *d*₂₀²⁰ 1.1244, *n*_D²⁰ 1.5208. C₁₈H₂₅NO₅. *M*: найдено 326.5, вычислено 335.4.

1-н-Капронаилокси-4-(N-н-капронаилоксииминометил)-2-метоксибензол 3д. Выход 90%, *d*₂₀²⁰ 1.1036, *n*_D²⁰ 1.5188. C₂₀H₂₉NO₅. *M*: найдено 347.8, вычислено 363.5.

2-Метокси-1-н-энантоилокси-4-(N-н-энантоилоксииминометил)бензол 3е. Выход 95%, *d*₂₀²⁰ 1.0995, *n*_D²⁰ 1.5090. C₂₂H₃₃NO₅. *M*: найдено 373.6, вычислено 391.5.

1-*n*-Каприлоилокси-4-(*N*-*n*-каприлоилоксииминометил)-2-метоксибензол 3ж. Выход 96%, d_{20}^{20} 1.0932, n_D^{20} 1.5120. $C_{24}H_{37}NO_5$. *M*: найдено 398.2, вычислено 419.6.

1-*и*-Бутирилокси-4-(*N*-*и*-бутирилоксииминометил)-2-метоксибензол 3з. Выход 91%, т. пл. 43-44°C. $C_{16}H_{21}NO_5$. *M*: найдено 296.9, вычислено 307.3.

1-*и*-Валероилокси-4-(*N*-*и*-валероилоксииминометил)-2-метоксибензол 3и. Выход 92%, d_{20}^{20} 1.1230, n_D^{20} 1.5225. $C_{18}H_{25}NO_5$. *M*: найдено 322.7, вычислено 335.4.

1-Бензоилокси-4-(*N*-бензоилоксииминометил)-2-метоксибензол 3к. Выход 86%, т. пл. 111-112°C. $C_{21}H_{17}NO_5$. *M*: найдено 340.0, вычислено 363.4.

2-Метокси-1-хлорацетилокси-4-(*N*-хлорацетилоксииминометил)бензол 3л. Выход 92%, т. пл. 127-128°C. $C_{12}H_{11}Cl_2NO_5$. *M*: найдено 309.3, вычислено 320.1.

1-Ацетилокси-4 (*N*-ацетилоксииминометил)-2-этоксибензол 4а. Выход 83%, т. пл. 99-100°C. $C_{13}H_{15}NO_5$. *M*: найдено 246.7, вычислено 265.3.

1-Пропионилокси-4-(*N*-пропионилоксииминометил)-2-этоксибензол 4б. Выход 93%, т. пл. 67-68°C. $C_{15}H_{19}NO_5$. *M*: найдено 275.4, вычислено 293.3.

1-*n*-Бутирилокси-4-(*N*-*n*-бутирилоксииминометил)-2-этоксибензол 4в. Выход 90%, т. пл. 75-76°C. $C_{17}H_{23}NO_5$. *M*: найдено 308.8, вычислено 321.4.

1-*n*-Валероилокси-4-(*N*-*n*-валероилоксииминометил)-2-этоксибензол 4г. Выход 94%, т. пл. 29-30°C. $C_{19}H_{27}NO_5$. *M*: найдено 329.7, вычислено 349.4.

1-*n*-Капронаилокси-4-(*N*-*n*-капронаилоксииминометил)-2-этоксибензол 4д. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.1007, n_D^{20} 1.5084. $C_{21}H_{31}NO_5$. *M*: найдено 361.0, вычислено 377.5.

1-*н*-Энантилокси-4(*N*-*н*-энантилоксииминометил)-2-этоксибензол 4е. Выход 93%, d_{20}^{20} 1.0920, n_D^{20} 1.5026. $C_{23}H_{35}NO_5$. *M*: найдено 387.4, вычислено 405.5.

1-*n*-Каприлоилокси-4-(*N*-*n*-каприлоилоксииминометил)-2-этоксибензол 4ж. Выход 95%, d_{20}^{20} 1.0811, n_D^{20} 1.5025. $C_{25}H_{39}NO_5$. *M*: найдено 407.7, вычислено 433.6.

1-*и*-Бутирилокси-4-(*N*-*и*-бутирилоксииминометил)-2-этоксибензол 4з. Выход 88%, т. пл. 47-48°C. $C_{17}H_{23}NO_5$. *M*: найдено 311.3, вычислено 321.4.

1-*и*-Валероилокси-4-(*N*-*и*-валероилоксииминометил)-2-этоксибензол 4и. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.1204, n_D^{20} 1.5166. $C_{19}H_{27}NO_5$. *M*: найдено 329.9, вычислено 349.4.

1-Бензоилокси-4-(*N*-бензоилоксииминометил)-2-этоксибензол 4к. Выход 90%, т. пл. 106-107°C. $C_{22}H_{19}NO_5$. *M*: найдено 361.6, вычислено 377.4.

1-Хлорацетилокси-4-(*N*-хлорацетилоксииминометил)-2-этоксибензол 4л. Выход 90%, т. пл. 108-109°C. $C_{13}H_{13}Cl_2NO_5$. *M*: найдено 321.5, вычислено 334.2.

4-(*N*-*н*-Бутилоксииминометил)-2-метокси-1-фенол 5а. Выход 92%, т. пл. 91-92°C. $C_{12}H_{15}NO_4$. *M*: найдено 229.8, вычислено 237.3.

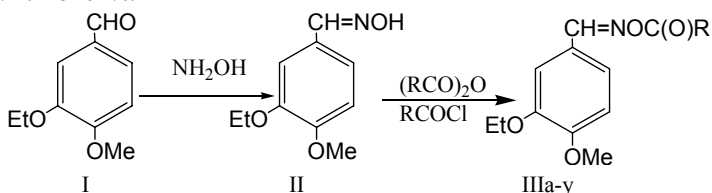
4-(N-н-Каприлоилксининометил)-2-метокси-1-фенол 5б. Выход 89%, т. пл. 61-62°C. $C_{16}H_{23}NO_4$. *M*: найдено 271.1, вычислено 293.4.

4-(N-н-Каприлоилксининометил)-2-этокс-1-фенол 5в. Выход 88%, т. пл. 79-80°C. $C_{17}H_{25}NO_4$. *M*: найдено 285.9, вычислено 307.4.

Более подробно материалы подглавы 2.1. изложены в работе [51].

2.2. Сложные эфиры оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида

Производные 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (I) являются перспективными соединениями для получения на их основе парфюмерных композиций. Сложные эфиры оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (IIIa-y) были синтезированы взаимодействием оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (II) с ангидридами алкилкарбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты – эфиры (IIIa-г), или с хлорангидридами алкил-, циклоалкил- и арилкарбоновых кислот в присутствии пиридина – эфиры (IIIд-у). Выходы сложных эфиров оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (IIIa-y) составили 82-92%.



R = Me (а), Et (б), Pr (в), *i*-Pr (г), Bu (д), *i*-Bu (е), *t*-Bu (ж), C_5H_{11} (з), C_6H_{13} (и), C_7H_{15} (к), BuEtCH (л), C_8H_{17} (м), C_9H_{19} (н), $C_{12}H_{25}$ (о), цикло- C_6H_{11} (п), 1-Ad (р), Ph (с), MeO (т), EtO (у).

Состав и строение полученных соединений (IIIa-y) подтверждены данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, ИК и ЯМР ^1H -спектров. По данным ЯМР ^1H -спектроскопии, чистота полученных соединений – $94\pm 1\%$. Результаты анализа и определения молекулярной массы всех синтезированных соединений отвечали вычисленным. Попытки определения молекулярной массы по значению молекулярного иона по данным масс-спектрометрии не удалось из-за низкой термостабильности сложных эфиров оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (IIIa-y).

В ИК спектрах сложных эфиров оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (IIIa-y) присутствовали полосы поглощения ($\text{CH}_{\text{аром.}}$) в области 3100-3000, ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$) – 3000-2800, (C=O) – 1770-1730, (C=N) – 1675-1666, ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$) – 1600-1360, (C-O) – 1300-1000, ($\text{CH}_{\text{аром.}}$) – 880-620 cm^{-1} .

В ЯМР ^1H спектрах сложных эфиров оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (IIIa-y) можно выделить сигналы протонов групп (3-EtO), проявляющихся в виде триплета в области 1.10-1.60 м.д. (3H, *J* 6.8 Гц) и квартета в области 3.90-4.30 м.д. (2H, *J* 6.8 Гц). Сигналы групп (4-MeO) проявлялись в виде

синглета в диапазоне 3.80-3.88 м.д.(3H). Сигналы ароматических протонов – в виде мультиплета в области 6.70-7.48 м.д. (4H), сигналы протонов (HC=N) – в виде синглета в области 8.48-8.78 м.д. (1H). В ЯМР ¹H спектрах соединений (Ша-у) присутствовали соответствующие сигналы, характеризующие сложноэфирные фрагменты.

Синтезированные соединения (I, II, Ша-у) содержат структурные фрагменты молекул известных душистых веществ, обладают оригинальными ароматами с различными оттенками и могут быть использованы в качестве компонентов парфюмерных композиций.

Сложные эфиры оксимов 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (Ша-г). 0.01 Моль оксима (II) и 0.011 моль ангидрида соответствующей карбоновой кислоты растворяли в 30 мл абсолютного эфира. К полученному раствору добавляли 1 каплю 47%-ной HClO₄. Смесь встряхивали и выдерживали при 20-23°C в течение 24 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Экстракт промывали водой, 5%-ным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂. Растворитель отгоняли при пониженном давлении (10-15 мм рт.ст.), не допуская нагревания выше 20-25°C. Окончательную очистку проводили низкотемпературной кристаллизацией из смеси эфира с гексаном.

Сложные эфиры оксимов 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (Шд-у). 0.01 Моль оксима (II) растворяли в 50 мл абсолютного эфира, к полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при перемешивании при 15°C прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей карбоновой кислоты. Смесь выдерживали при 20-23°C в течение 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Экстракт промывали водой, 5%-ным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂. Растворитель отгоняли при пониженном давлении (10-15 мм рт.ст.), не допуская нагревания выше 20-25°C. Окончательную очистку проводили низкотемпературной кристаллизацией из смеси эфира с гексаном.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-этанойлоксим (Ша). Выход 85%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 108-109°C. Найдено, %: С 60.98; Н 6.53; N 5.61. *M* 231. C₁₂H₁₅NO₄. Вычислено, %: С 60.75; Н 6.37; N 5.90. *M* 237.25.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-пропанойлоксим (Шб). Выход 83%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 70-71°C. Найдено, %: С 61.75; Н 6.88; N 5.14. *M* 244. C₁₃H₁₇NO₄. Вычислено, %: С 62.14; Н 6.82; N 5.57. *M* 251.28.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-бутанойлоксим (Шв). Выход 82%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 42-43°C. Найдено, %: С 63.88; Н 7.34; N 4.80. *M* 258. C₁₄H₁₉NO₄. Вычислено, %: С 63.38; Н 7.22; N 5.28. *M* 265.30.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-изо-бутанойлоксим (Шг). Выход 84%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.1248, n_D^{20} 1.5454. Найдено, %: С 63.73; Н 7.30; N 4.87. *M* 256. C₁₄H₁₉NO₄. Вычислено, %: С 63.38; Н 7.22; N 5.28. *M* 265.30.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-пентаноилоксим (IIIд). Выход 89%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 43-44°C. Найдено, %: С 64.91; Н 7.24; N 4.73. *M* 272. $C_{15}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: С 64.50; Н 7.58; N 5.01. *M* 279.33.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-изо-пентаноилоксим (IIIе). Выход 92%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.1626, n_D^{20} 1.5462. Найдено, %: С 64.73; Н 7.76; N 4.78. *M* 274. $C_{15}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: С 64.50; Н 7.58; N 5.01. *M* 279.33.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-трет-пентаноилоксим (IIIж). Выход 87%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 35-36°C. Найдено, %: С 64.65; Н 7.74; N 4.70. *M* 270. $C_{15}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: С 64.50; Н 7.58; N 5.01. *M* 279.33.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-гексаноилоксим (IIIз). Выход 85%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 34-35°C. Найдено, %: С 65.84; Н 8.18; N 4.36. *M* 286. $C_{16}H_{23}NO_4$. Вычислено, %: С 65.51; Н 7.90; N 4.77. *M* 293.36.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-гептаноилоксим (IIIи). Выход 88%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 46-47°C. Найдено, %: С 66.67; Н 8.36; N 4.05. *M* 299. $C_{17}H_{25}NO_4$. Вычислено, %: С 66.43; Н 8.20; N 4.56. *M* 307.38.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-октаноилоксим (IIIк). Выход 90%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 43-44°C. Найдено, %: С 67.69; Н 8.74; N 4.08. *M* 314. $C_{18}H_{27}NO_4$. Вычислено, %: С 67.26; Н 8.47; N 4.36. *M* 321.41.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-(2-этилгексаноил)оксим (IIIл). Выход 91%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0519, n_D^{20} 1.5258. Найдено, %: С 67.74; Н 8.79; N 3.97. *M* 310. $C_{18}H_{27}NO_4$. Вычислено, %: С 67.26; Н 8.47; N 4.36. *M* 321.41.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-нонаноилоксим (IIIм). Выход 92%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 47-48°C. Найдено, %: С 68.39; Н 8.93; N 3.72. *M* 328. $C_{19}H_{29}NO_4$. Вычислено, %: С 68.03; Н 8.71; N 4.18. *M* 335.44.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-деканоиоксим (IIIн). Выход 87%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 57-58°C. Найдено, %: С 69.07; Н 9.12; N 3.74. *M* 337. $C_{20}H_{31}NO_4$. Вычислено, %: С 68.74; Н 8.94; N 4.01. *M* 349.46.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-тридеканоиоксим (IIIо). Выход 90%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9912, n_D^{20} 1.4985. Найдено, %: С 70.94; Н 9.68; N 3.23. *M* 382. $C_{23}H_{37}NO_4$. Вычислено, %: С 70.55; Н 9.52; N 3.58. *M* 391.54.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-циклогексилкарбонилоксим (IIIп). Выход 86%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 66-67°C. Найдено, %: С 67.11; Н 7.70; N 4.13. *M* 291. $C_{17}H_{23}NO_4$. Вычислено, %: С 66.86; Н 7.59; N 4.59. *M* 305.37.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-(1-адамантантил)карбонилоксим (IIIр). Выход 90%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 35-36°C. Найдено, %: С 71.06; Н 7.79; N 3.52. *M* 345. $C_{21}H_{27}NO_4$. Вычислено, %: С 70.56; Н 7.61; N 3.92. *M* 357.44.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-бензоилоксим (IIIс). Выход 92%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 115-116°C. Найдено, %: С 68.49; Н 5.90; N 4.22. *M* 290. $C_{17}H_{17}NO_4$. Вычислено, %: С 68.21; Н 5.72; N 4.68. *M* 299.32.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-метоксикарбонилоксим (Шт).

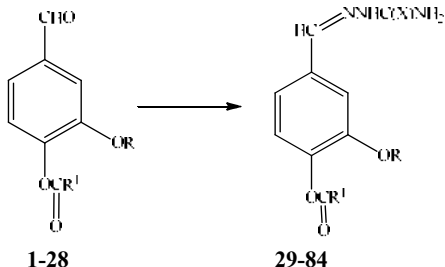
Выход 82%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 111-112°C. Найдено, %: С 57.23; Н 6.21; N 5.19. *M* 243. $C_{12}H_{15}NO_5$. Вычислено, %: С 56.91; Н 5.97; N 5.53. *M* 253.25.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-этоксикарбонилоксим (Шу). Выход 84%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 44-45°C. Найдено, %: С 58.86; Н 6.84; N 4.98. *M* 261. $C_{13}H_{17}NO_5$. Вычислено, %: С 58.42; Н 6.41; N 5.24. *M* 267.28.

2.3. Семикарбазиды и тиосемикарбазиды сложных эфиров ванилина и ваниляля

Семикарбазиды и тиосемикарбазиды природных альдегидов и кетонов представляют собой легко характеризуемые, очень устойчивые кристаллические соединения, которые могут служить ценными синтонами в органическом синтезе, особенно для получения гетероциклических соединений [169]. Тиосемикарбазиды широко применяются в качестве инсектицидов, консервантов, зооцидов, фармацевтических препаратов, обладающих антимикробной и противовирусной, противоопухолевой активностью, используются в производстве красителей, фотографических материалов, пластмасс и тканей [170-173].

Является актуальным получение новых семикарбазидов и тиосемикарбазидов на основе описанных в Части 1. сложных эфиров природных альдегидофенолов - ванилина и ваниляля. При взаимодействии сложных эфиров ванилина и ваниляля **1-28** с амидами гидразинкарбоновой (семикарбазоном) и гидразинтиокарбоновой (тиосемикарбазоном) кислот в абсолютном метаноле, были получены соответствующие семикарбазиды **29-56** и тиосемикарбазиды **57-59,61-75,77-84**, содержащие простые и сложноэфирные группы, с препаративным выходом 87-92%. Из сложных эфиров **4,20**, тиосемикарбазиды **60,76** не образуются, согласно данных ИК спектров продуктов реакции, в этих случаях происходит метанолиз сложноэфирных групп.



R = Me, R¹ = (CH₂)₇Me **1,29,57**, C₆H₁₁-цикло **2,30,58**, (CH₂)₂C₆H₅ **3,31,59**, CBrCCl=CCl₂ **4,32,60**, (CH₂)₂C(O)OMe **5,33,61**, C(CN)=CHC₆H₅ **6,34,62**, C₆H₃(NO₂)_{2-3,5} **7,35,63**; R = Et, R¹ = (CH₂)₄Me **8,36,64**, (CH₂)₅Me **9,37,65**, (CH₂)₆Me

10,38,66, $(\text{CH}_2)_7\text{Me}$ **11,39,67**, $(\text{CH}_2)_8\text{Me}$ **12,40,68**, $(\text{CH}_2)_{11}\text{Me}$ **13,41,69**, $(\text{CH}_2)_{16}\text{Me}$ **14,42,70**, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}$ **15,43,71**, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ **16,44,72**, $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ **17,45,73**, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_5$ **18,46,74**, $\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5\text{-транс}$ **19,47,75**, $\text{CBrCCl}=\text{CCl}_2$ **20,48,76**, $\text{CHBrCHBrC}_6\text{H}_5$ **21,49,77**, $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ **22,50,78**, $\text{C}(\text{CN})=\text{CHC}_6\text{H}_5$ **23,51,79**, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,4}$ **24,52,80**, $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,4}$ **25,53,81**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{-3}$ **26,54,82**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{-4}$ **27,55,83**, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-3,5}$ **28,56,84**; $\text{X} = \text{O}$ **29-56**, S **57-84**.

Строение и состав семикарбазидов и тиосемикарбазидов сложных эфиров ванилина и ваниляля **29-59,61-75,77-84** были подтверждены данными элементного анализа, спектров ЯМР ^1H и ИК спектров. Чистота полученных соединений по данным спектроскопии ЯМР ^1H , составила $98\pm 1\%$.

Полученные соединения **29-59,61-75,77-84** представляют собой бесцветные или слабо окрашенные кристаллические соединения, имеющие четкую температуру плавления.

В ИК спектрах семикарбазидов и тиосемикарбазидов сложных эфиров ванилина и ваниляля **29-59,61-75,77-84**, присутствуют следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): 3475 ± 15 , 3355 ± 10 , 3285 ± 5 , 3235 ± 5 , 3165 ± 5 (NH) **29-56**; 3420 ± 5 , 3235 ± 5 , 3145 ± 5 (NH) **57-59,61-75,77-84**; $3100\text{--}3000$ (CH_{Ar}); $3000\text{--}2800$ (CH_{Alk}); $1760\text{--}1710$ ($\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группы); $1730\text{--}1885$ ($\text{C}=\text{O}$ семикарбазидной группы) **29-56**; $1540\text{--}1500$ ($\text{C}=\text{S}$) **57-59,61-75,77-84**; $1615\text{--}1590$, 1525 ± 5 , 1500 ± 5 , 1400 ± 10 , 1370 ± 10 (Ar); $1300\text{--}1000$ (C-O); $800\text{--}650$ (CH_{Ar}). В ИК спектрах соединений **34,51,62,79** присутствие ($\text{C}\equiv\text{N}$) подтверждается наличием полосы поглощения при 2220 ± 1 см^{-1} , соединений **35,54-56,63,82-84** - (NO_2) проявляется в виде двух характерных полос поглощения при 1535 ± 10 и 1350 ± 10 см^{-1} .

В ЯМР ^1H спектрах производных ванилина **29-35,57-59,61-63** группа (MeO) проявляется в виде синглета в области $3.84\text{--}3.90$ м.д., у производных ваниляля **36-56,64-75,77-84** группа (EtO) проявляется в виде триплета при $1.30\text{--}1.50$ м.д. (Me) и квартета при $4.00\text{--}4.20$ м.д. (CH_2). Ароматические протоны (C_6H_3) соединений **29-59,61-75,77-84** располагаются в области $6.80\text{--}7.40$ м.д. в виде мультиплета. Группа ($\text{HC}=\text{N}$) проявляется в виде синглета в области $7.60\text{--}7.70$ м.д. у семикарбазидов **29-56** и $7.80\text{--}8.00$ у тиосемикарбазидов **57-59,61-75,77-84**. Группы (NH и NH_2) проявляются в виде уширенных синглетов в областях $5.35\text{--}5.80$ и $9.75\text{--}10.00$ у семикарбазидов **29-56**; $6.30\text{--}6.70$ и $9.80\text{--}10.25$ м.д. у тиосемикарбазидов **57-59,61-75,77-84**. В ИК и ЯМР ^1H спектрах соединений **29-59,61-75,77-84** присутствуют соответствующие полосы поглощения и сигналы, характеризующие сложноэфирные фрагменты [6-8].

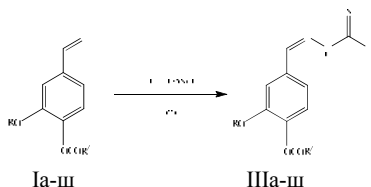
Семикарбазиды и тиосемикарбазиды сложных эфиров ванилина и ваниляля 29-59,61-75,77-84. К теплomu ($40\text{--}50^\circ\text{C}$) раствору 0.01 моль сложного эфира ванилина или ваниляля **1-28** в 25 мл абсолютного метанола в один прием прибавляли теплый профильтрованный раствор 0.01 моль хлоргидрата

семикарбазида и 0.01 моль пиридина или 0.01 моль тиосемикарбазона в 30 мл метанола. Смесь перемешивали, кипятили с обратным холодильником 10-15 мин, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при температуре 20-23°C. Образовавшиеся кристаллы соединений **29-59,61-75,77-84** отделяли фильтрованием, промывали небольшим количеством холодного метанола, сушили на воздухе.

Полученные соединения имеют следующую температуру плавления и состав [55]:

29 - т. пл. 132-133°C, $C_{18}H_{27}N_3O_4$; **30** - т. пл. 213-214°C, $C_{16}H_{21}N_3O_4$; **31** - т. пл. 152-153°C, $C_{18}H_{19}N_3O_4$; **32** - т. пл. 103-104°C, $C_{13}H_{11}BrCl_3N_3O_4$; **33** - т. пл. 142-143°C, $C_{14}H_{17}N_3O_6$; **34** - т. пл. 234-235°C, $C_{19}H_{16}N_4O_4$; **35** - т. пл. 250-251°C, $C_{16}H_{13}N_5O_8$; **36** - т. пл. 152-153°C, $C_{16}H_{23}N_3O_4$; **37** - т. пл. 150-151°C, $C_{17}H_{25}N_3O_4$; **38** - т. пл. 122-123°C, $C_{18}H_{27}N_3O_4$; **39** - т. пл. 150-151°C, $C_{19}H_{29}N_3O_4$; **40** - т. пл. 142-143°C, $C_{20}H_{31}N_3O_4$; **41** - т. пл. 127-128°C, $C_{23}H_{37}N_3O_4$; **42** - т. пл. 101-102°C, $C_{28}H_{47}N_3O_4$; **43** - т. пл. 203-204°C, $C_{17}H_{23}N_3O_4$; **44** - т. пл. 162-163°C, $C_{18}H_{19}N_3O_4$; **45** - т. пл. 137-138°C, $C_{19}H_{21}N_3O_4$; **46** - т. пл. 190-191°C, $C_{20}H_{23}N_3O_4$; **47** - т. пл. 203-204°C, $C_{19}H_{19}N_3O_4$; **48** - т. пл. 164-165°C, $C_{14}H_{13}BrCl_3N_3O_4$; **49** - т. пл. 173-174°C, $C_{19}H_{19}Br_2N_3O_4$; **50** - т. пл. 103-104°C, $C_{15}H_{19}N_3O_6$; **51** - т. пл. 227-228°C, $C_{20}H_{18}N_4O_4$; **52** - т. пл. 202-203°C, $C_{17}H_{15}Cl_2N_3O_4$; **53** - т. пл. 202-203°C, $C_{18}H_{17}Cl_2N_3O_5$; **54** - т. пл. 192-193°C, $C_{17}H_{16}N_4O_6$; **55** - т. пл. 218-219°C, $C_{17}H_{16}N_4O_6$; **56** - т. пл. 263-264°C, $C_{17}H_{15}N_5O_8$; **57** - т. пл. 127-128°C, $C_{18}H_{27}N_3SO_3$; **58** - т. пл. 196-197°C, $C_{16}H_{21}N_3SO_3$; **59** - т. пл. 168-169°C, $C_{18}H_{19}N_3SO_3$; **61** - т. пл. 178-179°C, $C_{14}H_{17}N_3SO_5$; **62** - т. пл. 245-246°C, $C_{19}H_{16}N_4SO_3$; **63** - т. пл. 238-239°C, $C_{16}H_{13}N_5SO_7$; **64** - т. пл. 171-172°C, $C_{16}H_{23}N_3SO_3$; **65** - т. пл. 153-154°C, $C_{17}H_{25}N_3SO_3$; **66** - т. пл. 144-145°C, $C_{18}H_{27}N_3SO_3$; **67** - т. пл. 151-152°C, $C_{19}H_{29}N_3SO_3$; **68** - т. пл. 147-148°C, $C_{20}H_{31}N_3SO_3$; **69** - т. пл. 150-151°C, $C_{23}H_{37}N_3SO_3$; **70** - т. пл. 114-115°C, $C_{28}H_{47}N_3SO_3$; **71** - т. пл. 211-212°C, $C_{17}H_{23}N_3SO_3$; **72** - т. пл. 133-134°C, $C_{18}H_{19}N_3SO_3$; **73** - т. пл. 176-177°C, $C_{19}H_{21}N_3SO_3$; **74** - т. пл. 161-162°C, $C_{20}H_{23}N_3SO_3$; **75** - т. пл. 214-215°C, $C_{19}H_{19}N_3SO_3$; **77** - т. пл. 181-182°C, $C_{19}H_{19}Br_2N_3SO_3$; **78** - т. пл. 173-174°C, $C_{15}H_{19}N_3SO_5$; **79** - т. пл. 232-233°C, $C_{20}H_{18}N_4SO_3$; **80** - т. пл. 175-176°C, $C_{17}H_{15}Cl_2N_3SO_3$; **81** - т. пл. 178-179°C, $C_{18}H_{17}Cl_2N_3SO_4$; **82** - т. пл. 193-194°C, $C_{17}H_{16}N_4SO_5$; **83** - т. пл. 232-233°C, $C_{17}H_{16}N_4SO_5$; **84** - т. пл. 244-245°C, $C_{17}H_{15}N_5SO_7$.

Аналогично были синтезированы тиосемикарбазиды ванилинового ряда (Ша-щ) [54]. Свойства тиосемикарбазидов сложных эфиров ванилинового ряда (Ша-щ) представлены в Таблице 4.



I, III; R = Me, R¹ = Me (а), Et (б), Pr (в), Me₂CH (г), Me(CH₂)₆ (д), Me(CH₂)₈ (е), Me(CH₂)₁₆ (ж), H₂C=CMe (з), C₆H₅CH₂ (и), Me(C₆H₅)CHCH₂ (к), C₆H₅ (л), 4-MeC₆H₄ (м), 4-ClC₆H₄ (н), 2,4-Cl₂C₆H₃ (о), 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂ (п), 4-BrC₆H₄ (р), 3-O₂NC₆H₄ (с); R = Et, R¹ = Me (т), Et (у), Pr (ф), Me₂CH (х), Me₂CHCH₂ (ц), C₆H₅ (ч), 4-MeC₆H₄ (ш), 2-ClC₆H₄ (щ).

Таблица 4.

Свойства тиосемикарбазидов сложных эфиров ванилинового ряда (Ша-щ).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			
			C	H	N	S
Ша	92	213-214	49.78	5.03	15.60	11.84
Шб	93	185-186	51.44	5.51	14.67	11.24
Шв	94	147-148	53.10	5.97	14.08	10.59
Шг	92	152-153	52.98	6.04	13.98	10.65
Шд	93	142-143	58.26	7.32	11.78	8.90
Ше	94	142-143	60.36	7.73	10.87	8.40
Шж	94	123-124	66.12	9.35	8.41	6.37
Шз	95	164-165	53.57	5.28	14.10	10.77
Ши	93	164-165	59.71	5.17	12.05	9.20
Шк	94	166-167	61.69	5.80	11.13	8.42
Шл	96	182-183	58.63	4.74	12.50	9.62
Шм	92	225-226	59.65	5.08	11.96	9.06
Шн ^а	96	229-230	53.06	3.97	11.42	8.60
Шо ^б	96	210-211	48.38	3.49	10.30	7.82
Шп ^в	96	205-206	47.73	3.60	9.64	7.20
Шр ^г	94	244-245	47.35	3.62	10.11	7.63
Шс	95	222-223	51.58	3.91	14.70	8.46
Шт	95	193-194	51.50	5.53	14.81	11.15
Шу	92	190-191	52.99	5.87	14.02	10.66
Шф	93	192-193	54.54	6.29	13.40	10.23
Шх	92	182-183	54.70	6.22	13.52	10.10
Шц	92	203-204	55.97	6.68	12.81	9.90
Шч	93	181-182	59.70	5.13	11.96	8.98
Шш	94	222-223	60.78	5.54	11.45	8.88
Шщ ^д	93	202-203	54.31	4.27	10.91	8.33

Продолжение таблицы 4.

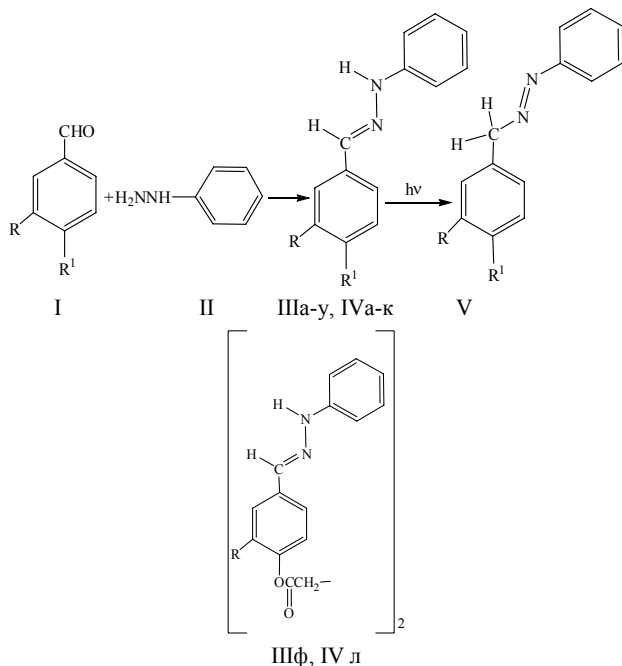
№	Формула	Вычислено, %			
		C	H	N	S
IIIa	$C_{11}H_{13}N_3SO_3$	49.43	4.90	15.72	12.00
IIIб	$C_{12}H_{15}N_3SO_3$	51.23	5.37	14.94	11.40
IIIв	$C_{13}H_{17}N_3SO_3$	52.86	5.80	14.23	10.86
IIIг	$C_{13}H_{17}N_3SO_3$	52.86	5.80	14.23	10.86
IIIд	$C_{17}H_{25}N_3SO_3$	58.10	7.17	11.96	9.12
IIIе	$C_{19}H_{29}N_3SO_3$	60.13	7.70	11.07	8.45
IIIж	$C_{27}H_{45}N_3SO_3$	65.95	9.22	8.55	6.52
IIIз	$C_{13}H_{15}N_3SO_3$	53.23	5.15	14.32	10.93
IIIи	$C_{17}H_{17}N_3SO_3$	59.46	4.99	12.24	9.34
IIIк	$C_{19}H_{21}N_3SO_3$	61.44	5.70	11.31	8.63
IIIл	$C_{16}H_{15}N_3SO_3$	58.34	4.59	12.76	9.74
IIIм	$C_{17}H_{17}N_3SO_3$	59.46	4.99	12.24	9.34
IIIн ^а	$C_{16}H_{14}ClN_3SO_3$	52.82	3.88	11.55	8.81
IIIо ^б	$C_{16}H_{13}Cl_2N_3SO_3$	48.25	3.29	10.55	8.05
IIIп ^в	$C_{17}H_{15}Cl_2N_3SO_4$	47.67	3.53	9.81	7.49
IIIр ^г	$C_{16}H_{14}BrN_3SO_3$	47.07	3.46	10.29	7.85
IIIс	$C_{16}H_{14}N_4SO_5$	51.33	3.77	14.97	8.57
IIIт	$C_{12}H_{15}N_3SO_3$	51.23	5.37	14.94	11.40
IIIу	$C_{13}H_{17}N_3SO_3$	52.86	5.80	14.23	10.86
IIIф	$C_{14}H_{19}N_3SO_3$	54.35	6.19	13.58	10.36
IIIх	$C_{14}H_{19}N_3SO_3$	54.35	6.19	13.58	10.36
IIIц	$C_{15}H_{21}N_3SO_3$	55.71	6.54	12.99	9.91
IIIч	$C_{17}H_{17}N_3SO_3$	59.46	4.99	12.24	9.34
IIIш	$C_{18}H_{19}N_3SO_3$	60.49	5.36	11.76	8.97
IIIщ ^д	$C_{17}H_{16}ClN_3SO_3$	54.04	4.27	9.38	11.12

Примечание. а) Найдено Cl, %: 9.50. Вычислено Cl, %: 9.74. б) Найдено Cl, %: 17.22. Вычислено Cl, %: 17.80. в) Найдено Cl, %: 16.30. Вычислено Cl, %: 16.56. г) Найдено Br, %: 19.34. Вычислено Br, %: 19.57. д) Найдено Cl, %: 9.12. Вычислено Cl, %: 9.38.

2.4. Фенилгидразоны сложных эфиров ванилина и ваниляля

Дальнейшим развитием исследований реакционной способности альдегидов ванилинового ряда был синтез и изучение свойств фенилгидразонов замещенных ароматических альдегидов, содержащих гидроксильные, простые и сложноэфирные группы [174]. При взаимодействии замещенных ароматических альдегидов (I) с фенилгидразином (II) в абсолютном диэтиловом эфире, были получены соответствующие фенилгидразоны (IIIа-ф, IVа-л), содержащие

гидроксильные, простые и сложнэфирные группы, с выходом 80-90%. Реакция завершалась за 8-30 ч, протекала в мягких условиях (соотношение реагентов 1:1, при температуре -5°C, в защищенном от действия света месте) и без применения катализаторов. Чистота полученных соединений по данным спектроскопии ЯМР ^1H , составила 92 ± 2 %.



III, R = H, R¹ = MeO (а); R = MeO, R¹ = HO (б), MeO (в), MeC(O)O (г), EtC(O)O (д), PrC(O)O (е), Me₂CHC(O)O (ж), Me(CH₂)₆C(O)O (з), Me(CH₂)₈C(O)O (и), Me(CH₂)₁₆C(O)O (к), H₂C=C(Me)C(O)O (л), C₆H₅CH₂C(O)O (м), C₆H₅CH(Me)CH₂C(O)O (н), C₆H₅C(O)O (о), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O (п), 4-BrC₆H₄C(O)O (р), 3-O₂NC₆H₄C(O)O (с), MeOC(O)O (т), EtOC(O)O (у); R = MeO (ф); IV, R¹ = EtO, R¹ = HO (а), MeO (б), MeC(O)O (в), EtC(O)O (г), PrC(O)O (д), Me₂CHC(O)O (е), Me₂CHCH₂C(O)O (ж), 4-MeC₆H₄C(O)O (з), MeOC(O)O (и), EtOC(O)O (к); R = EtO (л).

Свежесинтезированные фенилгидразоны (IIIа-ф, IVа-л) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные кристаллические соединения, имеющие четкую температуру плавления (Таблица 5.). В отличие от семикарбазидов и азометинов, фенилгидразоны замещенных ароматических альдегидов (IIIа-ф, IVа-л) являются неустойчивыми соединениями, быстро темнеющими на свету и при контакте с кислородом воздуха. Фенилгидразоны (IIIа-ф, IVа-л), в результате свободнорадикальной изомеризации, легко превращаются в термодинамически более устойчивые азосоединения (V) [175]. Длительное хранение

фенилгидразонов замещенных ароматических альдегидов (IIIа-ф, IVа-л) возможно в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона в темноте и при температуре ниже -5°C . Строение фенилгидразонов (IIIа-ф, IVа-л) доказано данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 5.), ИК и ЯМР ^1H спектров.

В ИК спектрах фенилгидразонов (IIIа-ф, IVа-л) присутствуют полосы поглощения связей NH в области 3313 ± 2 ; C-H_{аром.} - 3100-3000, 880-610; C-H_{алиф.} - 2980-2840; C=N - 1600 ± 2 ; C-C_{аром.} - 1600-1390; C-O - 1270-1025 cm^{-1} . В ИК спектрах фенолов (IIIб, IVа) наличие группы OH подтверждается полосой поглощения в области 3495 ± 5 cm^{-1} . В ИК спектрах сложных эфиров (IIIг-ф, IVв-л) C=O проявляется в области 1770-1740 cm^{-1} . В ИК спектре нитросоединения (IIIс) наличие группы NO₂ подтверждается характеристичными полосами поглощения в области 1539 и 1352 cm^{-1} .

В спектрах ЯМР ^1H фенилгидразонов (IIIа-ф, IVа-л) протоны C-H_{аром.} (C₆H₅ и C₆H₃) и протон группы NH располагаются в виде мультиплета области 6.75-7.40 м.д. Протон группы HC=N проявляется в виде синглета в области 7.50-7.75 м.д. В спектрах ЯМР ^1H фенолов (IIIб, IVа) наличие группы OH подтверждается уширенным синглетом в области 5.80-5.85 м.д. В спектрах ЯМР ^1H фенилгидразонов (IIIа-ф, IVб,и) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-4.00 м.д., в спектрах соединений (IIIу, IVа-л) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.20-1.70 м.д. (Me) и квартета - 4.00-4.50 м.д. (CH₂). В ацетатах (IIIг, IVв) сигналы протонов группы MeC(O)O проявляются в виде синглета области 2.35 м.д.

В спектрах ИК и ЯМР ^1H фенилгидразонов (IIIа-ф, IVа-л) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп.

В ИК спектрах потемневших и интенсивно окрашенных в красно-коричневые цвета под воздействием света и кислорода воздуха образцов фенилгидразонов (IIIа-г, IVа,г) наблюдалось снижение интенсивности полос поглощения групп NH и C=N. В ЯМР ^1H спектрах этих же образцов регистрировалось снижение интенсивности сигнала протона HC=N и постепенное увеличение интенсивности синглета в области 4.40 м.д. – группы CH₂ образовавшихся азосоединений (V), что подтверждает предложенную схему изомеризации [175].

Фенилгидразоны замещенных ароматических альдегидов (IIIа-ф, IVа-л). 5 Ммоль замещенного ароматического альдегида (I) и 5 ммоль фенилгидразина (II) в растворяли в 10 мл абсолютного диэтилового эфира при температуре -5°C , в защищенном от действия света месте в атмосфере аргона [при синтезе сукцинатов (IIIф, IVл), на 5 ммоль соответствующего альдегида (I) брали 10 ммоль фенилгидразина (II)]. Гомогенный раствор или образовавшуюся

суспензию выдерживали с соблюдением вышеприведенных условий в течении 8-30 ч. Избыток эфира осторожно (без нагревания) удаляли в вакууме, образовавшиеся кристаллы соединений (IIIa-ф, IVa-л) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, сушили вакуумированием.

Таблица 4.

Свойства фенилгидразонов сложных эфиров ванилинового ряда (IIIa-щ).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			C	H	N
IIIa	86	114-115	74.86	6.28	12.07
IIIб	80	64-65	69.90	6.03	11.19
IIIв	82	94-95	70.45	6.34	10.58
IIIг	88	93-94	67.92	5.70	9.49
IIIд	90	114-115	68.84	6.19	9.07
IIIе	86	104-105	69.53	6.48	8.65
IIIж	84	98-99	69.37	6.52	8.60
IIIз	85	84-85	71.84	7.73	7.32
IIIи	87	67-68	73.02	8.26	6.84
IIIк	88	62-63	75.91	9.67	5.23
IIIл	83	53-54	69.96	5.89	8.65
IIIм	86	97-98	73.67	5.67	7.48
IIIн	85	47-48	74.60	6.33	7.04
IIIо	87	209-210	73.06	5.25	7.82
IIIп ^a	88	128-129	60.97	3.95	6.47
IIIр ^б	90	153-154	59.64	4.18	6.20
IIIс	89	152-153	64.83	4.54	10.28
IIIт	85	113-114	64.25	5.46	8.99
IIIу	86	132-133	65.12	5.81	8.58
IIIф	85	203-204	68.06	5.48	9.60
IVa	82	132-133	70.56	6.43	10.54
IVб	80	115-116	71.45	6.85	10.00
IVв	84	108-109	68.73	6.09	8.98
IVг	84	107-108	69.50	6.50	8.62
IVд	86	110-111	70.14	6.88	8.63
IVе	88	111-112	70.19	6.92	8.34
IVж	85	106-107	70.65	7.23	7.88
IVз	88	137-138	73.98	6.02	7.12
IVи	86	110-111	65.20	5.85	8.73
IVк	84	53-54	66.03	6.28	8.18
IVл	88	196-197	68.92	5.93	9.22

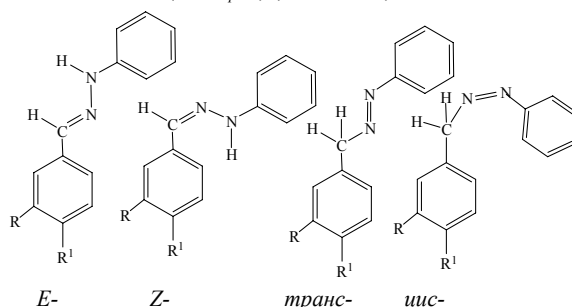
Продолжение таблицы 5.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
IIIа	$C_{14}H_{14}N_2O$	74.31	6.24	12.38	218.0	226.3
IIIб	$C_{14}H_{14}N_2O_2$	69.41	5.82	11.56	234.3	242.3
IIIв	$C_{15}H_{16}N_2O_2$	70.29	6.29	10.93	241.8	256.3
IIIг	$C_{16}H_{16}N_2O_3$	67.59	5.67	9.85	268.5	284.3
IIIд	$C_{17}H_{18}N_2O_3$	68.44	6.08	9.39	290.2	298.3
IIIе	$C_{18}H_{20}N_2O_3$	69.21	6.45	8.97	304.1	312.4
IIIж	$C_{18}H_{20}N_2O_3$	69.21	6.45	8.97	301.2	312.4
IIIз	$C_{22}H_{28}N_2O_3$	71.71	7.66	7.60	352.4	368.5
IIIи	$C_{24}H_{32}N_2O_3$	72.70	8.13	7.06	388.4	396.5
IIIк	$C_{32}H_{48}N_2O_3$	75.55	9.51	5.51	480.7	508.7
IIIл	$C_{18}H_{18}N_2O_3$	69.96	5.85	9.03	298.6	310.4
IIIм	$C_{22}H_{20}N_2O_3$	73.32	5.59	7.77	350.1	360.4
IIIн	$C_{24}H_{24}N_2O_3$	74.21	6.23	7.21	374.3	388.5
IIIо	$C_{21}H_{18}N_2O_3$	72.82	5.24	8.09	333.8	346.4
IIIп ^а	$C_{21}H_{16}Cl_2N_2O_3$	60.74	3.88	6.75	405.7	415.3
IIIр ^б	$C_{21}H_{17}BrN_2O_3$	59.31	4.03	6.59	434.5	452.3
IIIс	$C_{21}H_{17}N_3O_5$	64.45	4.38	10.74	380.4	391.4
IIIт	$C_{16}H_{16}N_2O_4$	63.99	5.37	9.33	289.6	300.3
IIIу	$C_{17}H_{18}N_2O_4$	64.96	5.77	8.91	303.2	314.3
IIIф	$C_{32}H_{30}N_4O_6$	67.83	5.34	9.89	541.9	566.6
IVа	$C_{15}H_{16}N_2O_2$	70.29	6.29	10.93	243.3	256.3
IVб	$C_{16}H_{18}N_2O_2$	71.09	6.71	10.36	259.0	270.3
IVв	$C_{17}H_{18}N_2O_3$	68.44	6.08	9.39	291.4	298.3
IVг	$C_{18}H_{20}N_2O_3$	69.21	6.45	8.97	301.5	312.4
IVд	$C_{19}H_{22}N_2O_3$	69.92	6.79	8.58	317.7	326.4
IVе	$C_{19}H_{22}N_2O_3$	69.92	6.79	8.58	314.8	326.4
IVж	$C_{20}H_{24}N_2O_3$	70.57	7.11	8.23	328.5	340.4
IVз	$C_{23}H_{22}N_2O_3$	73.78	5.92	7.48	362.6	374.4
IVи	$C_{17}H_{18}N_2O_4$	64.96	5.77	8.91	301.8	314.3
IVк	$C_{18}H_{20}N_2O_4$	65.84	6.14	8.53	319.2	328.4
IVл	$C_{34}H_{34}N_4O_6$	68.67	5.76	9.42	583.0	594.7

Примечание. а) Найдено Cl, %: 16.81. Вычислено Cl, %: 17.07. б) Найдено Br, %: 18.43. Вычислено Br, %: 18.79.

С целью изучения наблюдаемой изомеризации фенилгидразонов (IIIa-ф, IVa-л) в азосоединения (V), были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f , ккал/моль) *E*- и *Z*-конфигурационных изомеров фенилгидразонов (IIIa-г, IVa,г) и изомерных им *транс*- и *цис*-азосоединений (V) (Таблица 6.).

Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 [176, 177] по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов. Из проведенных расчетов следует, что *E*-конфигурация фенилгидразонов (IIIa-г, IVa,г) на 0.1-0.7 ккал/моль термодинамически более устойчива, чем *Z*-конфигурация ($\Delta H_{E/Z}$), *транс*-конфигурация азосоединений (V) на 2.3-6.0 ккал/моль более предпочтительна, чем *цис*-конфигурация ($\Delta H_{транс/цис}$). Из анализа данных по наиболее термодинамически устойчивым конфигурациям изученных соединений, а именно, *E*-(IIIa-г, IVa,г) и *транс*-(V) следует, что изомеризация фенилгидразонов (IIIa-ф, IVa-л) в азосоединения (V) приводит к энергетическому выигрышу на 2.3-5.3 ккал/моль ($\Delta H_{E/транс}$) (Таблица 6.).



Фенилгидразоны замещенных ароматических альдегидов (IIIa-ф, IVa-л) из-за их высокой светочувствительности, могут быть использованы для получения термовакuumно-напыленных нанопленок для формирования в них рельефа с субмикронными элементами методом лазерной абляционной литографии [120].

Таблица 6.

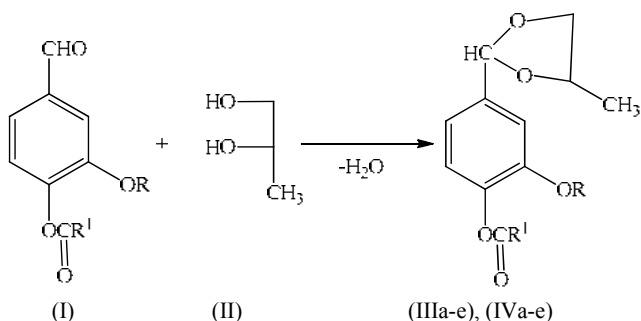
Данные квантово-химических расчетов теплот образования (H_f , ккал/моль) *E*- и *Z*-конфигурационных изомеров фенилгидразонов (IIIa-г, IVa,г) и изомерных им *транс*- и *цис*-азосоединений (V).

№	<i>E</i> -	<i>Z</i> -	$\Delta H_{E/Z}$	<i>транс</i> -(V)	<i>цис</i> -(V)	$\Delta H_{транс/цис}$	$\Delta H_{E/транс}$
IIIa	50.6	50.7	0.1	48.3	50.6	2.3	2.3
IIIб	9.0	9.3	0.3	5.3	9.7	4.4	3.7
IIIв	16.3	17.0	0.7	13.9	17.1	3.2	2.4
IIIг	-27.7	-27.0	0.7	-30.5	-25.5	5.0	2.8
IVa	4.5	5.0	0.5	-0.8	5.2	6.0	5.3
IVг	-37.1	-36.7	0.4	-40.5	-35.2	5.3	3.4

Более подробно материалы Главы 2.4. изложены в работе [56].

2.5. 1,3-Диоксоланы- и 1,3-доксаны на основе сложных эфиров бензальдегидов ванилинового ряда

1,2-Пропиленгликоляцетали или 1,3-диоксоланы - производные альдегидов, используемых в качестве компонентов душистых веществ и отдушек, более устойчивы, чем исходны альдегиды, особенно по отношению к щелочной среде. Это обстоятельство стимулирует исследования в области синтеза новых циклических ацеталей, которые сохраняют основной спектр запаха, позволяют получать его оттенки. В качестве вицинальных гликолей для получения 1,3-диоксоланов используют этиленгликоль [179-182], глицерин [180, 183], циклогександиол [184], 2,3-бутиленгликоль [179, 185] и 1,2-пропиленгликоль [185]. Нами разработан препаративный метод синтеза 1,2-пропиленгликоляцеталей 3-алкокси-4-ацилоксибензальдегидов (IIIa-e), (IVa-e), полученных конденсацией 3-алкокси-4-ацилоксибензальдегидов (I) с 1,2-пропиленгликолем (II) в среде кипящего бензола в присутствии сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора с отгонкой образующейся в процессе реакции воды с использованием ловушки Дина-Старка. Время проведения синтеза 1,2-пропиленгликоляцеталей 3-алкокси-4-ацилоксибензальдегидов (IIIa-e), (IVa-e) составляло 12-14 ч, выход целевых соединений равнялся 80-97% (Таблица 7.). Использование разработанной методики синтеза позволяет проводить наработку в опытно-промышленных масштабах 1,2-пропиленгликоляцеталей 3-алкокси-4-ацилоксибензальдегидов (IIIa-e), (IVa-e) и ряда других карбонильных соединений и получать их с чистотой, достаточной для применения в качестве пищевых ароматизаторов [186]. Полученные соединения (IIIa-e), (IVa-e) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные жидкости, они не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение ацеталей (IIIa-e, IVa-e) доказано данными элементного анализа (Таблица 7.), данными спектров ИК и ЯМР ^1H . В ИК спектрах ацеталей (IIIa-e), (IVa-e) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3080-3000, 870-720; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2970-2870; $\text{C=O}_{\text{эфирн.}}$ – 1765-1760; $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1608 ± 1 и 1510 ± 1 ; CO – 1275-1008 см^{-1} и отсутствовала полоса поглощения $\text{C=O}_{\text{альдегид.}}$, характерная для исходных соединений (I). В спектрах ЯМР ^1H ацеталей (IIIa-e), (IVa-e), (δ , м.д.): присутствуют сигналы протонов 1,3-диоксоланового кольца 5.60-6.00 м (CH), 3.95-4.50 м (OCH_2), 3.30-3.80 м (OCH), 1.20-1.40 д (CH_3); ароматические протоны проявляются в области 7.75-7.45; сигналы протонов группы MeO ацеталей (IIIa-e) проявляются в виде синглета в диапазоне 3.78-3.83 м.д., сигналы протонов группы EtO ацеталей (IVa-e) проявляются в виде триплета в интервале 0.90-1.30 м.д. (Me) и квартета при 3.80-4.20 м.д. (CH_2). В спектрах ЯМР ^1H ацеталей (IIIa-e), (IVa-e) присутствуют сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп.



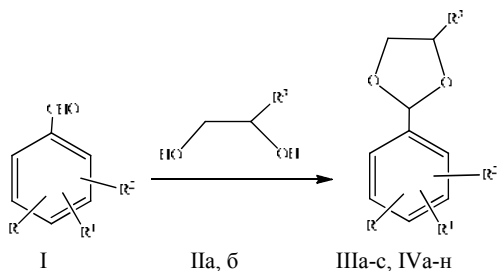
R = CH₃ (IIIa-e), C₂H₅ (IVa-e); R¹ = CH₃ (а), C₂H₅ (б), CH₃(CH₂)₂ (в), (CH₃)₂CH (г), CH₃(CH₂)₃ (д), (CH₃)₂CHCH₂ (е).

1, 2 – Пропиленгликольацетали 3 – алкокси – 4 – ацил оксибензальдегидов (IIIa-e), (IVa-e). В одnogорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещали 0.01 моль 3-алкокси-4-ацилоксибензальдегида (I), 0.02 моль 1,2-пропиленгликоля (II), 0.01 г сульфокатионита «ФИБАН К-1» и 75 мл бензола. Смесь кипятили 12-14 ч, контролируя полноту прохождения реакции по количеству выделившейся в насадке Дина-Старка воды (около 0.2 мл), отделяли сульфокатионит фильтрованием через стеклянный пористый фильтр, бензольный раствор промывали водой для отмывки избытка 1,2-пропиленгликоля (II) и насыщенным водным раствором хлорида натрия. После удаления бензола отгонкой в вакууме, получали целевой продукт - соединения (IIIa-e), (IVa-e).

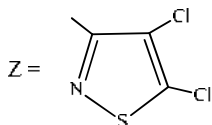
Таблица 7.

Выходы, плотности, показатели преломления и данные элементного анализа 1,2-пропиленгликольацеталей 3-алкокси-4-ацилоксибензальдегидов (IIIa-e), (IVa-e).

№	Выход, %	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
				С	Н		С	Н
IIIa	96	1.207	1.5454	63.06	6.75	C ₁₃ H ₁₆ O ₅	61.89	6.39
IIIб	97	1.173	1.5130	63.68	6.87	C ₁₄ H ₁₈ O ₅	63.15	6.81
IIIв	95	1.000	1.5071	64.82	7.11	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64.27	7.19
IIIг	95	1.140	1.5030	64.94	7.11	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64.27	7.19
IIIд	92	1.129	1.5120	65.07	8.27	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65.29	7.53
IIIе	80	1.122	1.5050	64.71	7.84	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65.29	7.53
IVa	95	1.174	1.5362	63.14	6.80	C ₁₄ H ₁₈ O ₅	63.15	6.81
IVб	97	1.136	1.5000	65.38	7.62	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64.27	7.19
IVв	95	1.101	1.5032	66.41	7.61	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65.29	7.53
IVг	94	1.121	1.5012	66.20	7.84	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65.29	7.53
IVд	88	1.120	1.5138	66.39	7.82	C ₁₇ H ₂₄ O ₅	66.21	7.84
IVе	91	1.107	1.5008	66.67	7.95	C ₁₇ H ₂₄ O ₅	66.21	7.84



II, R³ = Me (а), CH₂Cl (б); III, R³ = Me, R = H, R¹ = 2-(OH), R² = 3-(OMe) (а); R¹ = 3-(OH), R² = 4-(OMe) (б); R¹ = 3-[OC(O)Me], R² = 4-(OMe) (в); R¹ = 3-(OMe), R² = 4-(OMe) (г), 4-[OC(O)(CH₂)₈Me] (д), 4-[OC(O)(CH₂)₁₁Me] (е), 4-[OC(O)(CH₂)₁₆Me] (ж), 4-[OC(O)C₆H₅] (з), 4-[OC(O)C₆H₃Cl₂-2,4] (и), 4-[OC(O)C₆H₄(NO₂)-3] (к); R = 3-(OMe), R¹ = 4-(OMe), R² = 5-(Br) (л); R = H, R¹ = 3-(OEt), R² = 4-(OMe) (м), 4-[OC(O)C₆H₄(Me)-4] (н); R = R¹ = H, R² = 4-[OC(O)Z] (о); R = H, R¹ = 3-[OC(O)Z], R² = 4-(OMe) (п); R¹ = 3-(OMe), R² = 4-[OC(O)Z] (р); R¹ = 3-(OEt), R² = 4-[OC(O)Z] (с); IV, R³ = CH₂Cl, R = R¹ = R² = H (а); R = H, R¹ = 3-(OH), R² = 4-(OMe) (б); R¹ = 3-[OC(O)Me], R² = 4-(OMe) (в); R¹ = 3-(OMe), R² = 4-(OH) (г), R² = 4-(OMe) (д), R² = 4-[OC(O)Me] (е), 4-[OC(O)C₆H₃Cl₂-2,4] (ж); R = 3-(OMe), R¹ = 4-(OMe), R² = 5-(Br) (з); R = H, R¹ = 3-(OEt), R² = 4-(OMe) (и); R = R¹ = H, R² = 4-[OC(O)Z] (к); R = H, R¹ = 3-[OC(O)Z], R² = 4-(OMe) (л); R¹ = 3-(OMe), R² = 4-[OC(O)Z] (м); R¹ = 3-(OEt), R² = 4-[OC(O)Z] (н);



Разработан препаративный метод синтеза новых замещенных 1,3-диоксоланов (IIIa-c, IVa-n), в том числе, содержащих 4,5-дихлоризотиазольные фрагменты (IIIо-с, IVк-н), полученных конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с 1,2-пропандиолом (IIa) или 3-хлор-1,2-пропандиолом (IIб) в кипящем бензоле в присутствии сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора [187, 188] и с отгонкой образующейся в процессе реакции воды с использованием ловушки Дина-Старка. Время проведения синтеза замещенных 1,3-диоксоланов (IIIa-c, IVa-n) составляло 16-18 ч, выход целевых соединений равнялся 80-92% (см. таблицу).

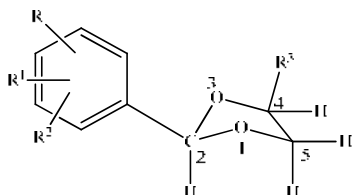
Полученные 1,3-диоксоланы (IIIa-c, IVa-n) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные жидкости или кристаллические вещества, они не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений, их строение доказано данными элементного анализа и определения молекулярной массы (Таблица 8.).

Подобранные условия синтеза замещенных 1,3-диоксоланов (IIIa-c, IVa-n) в присутствии сульфокатионита «ФИБАН К-1» позволяют полностью

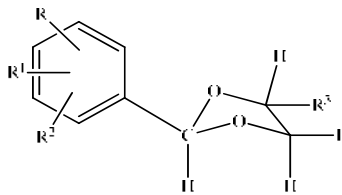
предотвратить гидролиз или алкоголиз сложноэфирных групп, присутствующих в целевых соединениях (IIIв, д-к, н-с, IVв, е, ж, к-н).

В ИК спектрах 1,3-диоксоланов (IIIа-с, IVа-н) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3080-3000, 870-720; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2970-2870; $\text{C=O}_{\text{эфирн.}}$ – 1765-1720; $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1600 ± 5 и 1510 ± 5 ; C-O – 1275-1008 см^{-1} и отсутствовала полоса поглощения $\text{C=O}_{\text{альдегид.}}$ – 1695-1680, характерная для исходных бензальдегидов ванилинового ряда (I).

Из ЯМР ^1H спектров соединений (IIIа-с, IVа-н) следует, что синтезированные 1,3-диоксоланы представляют собой смесь (2*R*, 4*S*)- и (2*R*, 4*R*)-диастериомеров, присутствующих в соотношении ~1:1.



(2*R*, 4*S*)-2-арил-4- R^3 -1,3-диоксолан



(2*R*, 4*R*)-2-арил-4- R^3 -1,3-диоксолан

В ЯМР ^1H спектрах 1,3-диоксоланов (IIIа-с, IVа-н) присутствовали сигналы протонов 1,3-диоксоланового кольца (δ , м.д.): два синглета 5.40-6.10 (C^2H), 3.90-4.55 м (C^5H_2), 3.20-3.95 м (C^4H), два дублета 1.10-1.60 ($\text{R}^3 = \text{CH}_3$) в соединениях (IIIа-с) или 3.95-4.20 м ($\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{Cl}$) в соединениях (IVа-н); ароматические протоны проявлялись в области 7.30-7.90; сигналы протонов группы (MeO) – в виде синглета в диапазоне 3.70-3.90 м.д., сигналы протонов группы (EtO) – в виде триплета в интервале 0.85-1.40 м.д. (Me) и квартета при 3.60-4.40 м.д. (CH_2).

В ИК и ЯМР ^1H спектрах 1,3-диоксоланов (IIIа-с, IVа-н) присутствовали полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп.

Замещенные 1,3-диоксоланы (IIIа-с, IVа-н). В однокорпусную круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещали 0.01 моль замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I), 0.025 моль 1,2-пропандиола (IIа) или 3-хлор-1,2-пропандиола (IIб), 0.2 г сульфокатионита «ФИБАН К-1» и 75 мл бензола. Смесь кипятили 16-18 ч, контролируя полноту прохождения реакции по количеству выделившийся в насадке Дина-Старка воды (около 0.2 мл), отделяли сульфокатионит фильтрованием через стеклянный пористый фильтр, бензольный раствор промывали водой для отмывки избытка пропиленгликоля (IIа,б) и насыщенным водным раствором хлорида натрия. После удаления бензола отгонкой в вакууме, получали целевой продукт - соединения (IIIа-с, IVа-н). Окончательную очистку 1,3-диоксоланов проводили колоночной хроматографией на силикагеле (60-100 мкм), элюент – бензол.

Таблица 8.

Выходы, плотность, показатели преломления или температуры плавления, данные элементного анализа и результаты определения молекулярной массы замещенных 1,3-диоксоланов (IIIa-с, IVa-н)

№	Выход, %	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Найдено, %	
		Т, пл., °С		С	Н
IIIa	86	1.0567	1.5368	63.12	6.79
IIIб	88	1.2598	1.5320	63.10	6.85
IIIв	90	1.2501	1.5162	62.28	6.46
IIIг	92	1.1442	1.5302	64.56	7.34
IIIд	84	1.1429	1.4912	69.71	9.02
IIIе	80	1.0633	1.4908	71.19	9.48
IIIж	82	33-34		73.46	10.27
IIIз	84	83-84		69.12	5.90
IIIи ^a	91	1.3622	1.5672	56.80	4.39
IIIк ^б	92	1.3411	1.5574	60.37	4.93
IIIл ^в	88	1.4549	1.5568	47.82	5.16
IIIм	90	32-33		65.76	7.68
IIIн	88	1.1253	1.5458	70.43	6.67
IIIо ^г	86	1.3625	1.5718	46.88	3.20
IIIп ^д	86	1.3512	1.5728	46.85	3.54
IIIр ^е	84	1.3540	1.5745	46.28	3.50
IIIс ^ж	86	1.3520	1.5708	47.90	3.91
IVa ^з	88	1.3086	1.5312	60.84	5.67
IVб ^и	90	1.2325	1.5455	54.42	5.58
IVв ^к	92	1.2655	1.5270	54.73	5.39
IVг ^л	89	1.2149	1.5489	54.35	5.40
IVд ^м	89	1.2479	1.5462	55.94	6.05
IVе ^н	90	1.3266	1.5301	54.80	5.50
IVж ^о	86	1.3785	1.5649	52.13	3.78
IVз ^п	87	1.5125	1.5622	42.97	4.38
IVи ^р	85	1.2294	1.5372	57.20	6.36
IVк ^с	88	64-65		42.88	2.69
IVл ^т	85	1.3638	1.5758	43.02	3.06
IVм ^у	85	88-89		42.67	2.94
IVн ^ф	86	1.3445	1.5638	44.12	3.28

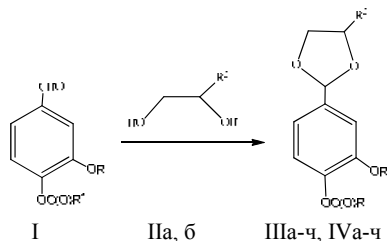
Продолжение таблицы 8.

№	Формула	Вычислено, %		М	
		С	Н	найдено	вычислено
IIIa	$C_{11}H_{14}O_4$	62.85	6.71	202	210
IIIб	$C_{11}H_{14}O_4$	62.85	6.71	204	210
IIIв	$C_{13}H_{16}O_5$	61.90	6.39	243	252
IIIг	$C_{12}H_{16}O_4$	64.27	7.19	209	224
IIIд	$C_{21}H_{32}O_5$	69.20	8.85	354	364
IIIе	$C_{24}H_{38}O_5$	70.90	9.42	397	406
IIIж	$C_{29}H_{48}O_5$	73.07	10.15	462	477
IIIз	$C_{18}H_{18}O_5$	68.78	5.77	304	314
IIIa ^а	$C_{18}H_{16}Cl_2O_5$	56.41	4.21	372	383
IIIк ^б	$C_{18}H_{17}NO_7$	60.17	4.77	345	359
IIIл ^в	$C_{12}H_{15}BrO_4$	47.54	4.99	288	303
IIIм	$C_{13}H_{18}O_4$	65.53	7.61	230	238
IIIн	$C_{20}H_{22}O_5$	70.16	6.48	331	342
IIIо ^г	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_4S$	46.68	3.08	348	360
IIIп ^д	$C_{15}H_{13}Cl_2NO_5S$	46.17	3.36	381	390
IIIр ^е	$C_{15}H_{13}Cl_2NO_5S$	46.17	3.36	377	390
IIIс ^ж	$C_{16}H_{15}Cl_2NO_5S$	47.54	3.74	390	404
IVa ^з	$C_{10}H_{11}ClO_2$	60.46	5.58	192	199
IVб ^и	$C_{11}H_{13}ClO_4$	45.00	5.36	232	245
IVв ^к	$C_{13}H_{15}ClO_5$	54.46	5.27	278	287
IVг ^л	$C_{11}H_{13}ClO_4$	45.00	5.36	238	245
IVд ^м	$C_{12}H_{15}ClO_4$	55.71	5.84	244	259
IVе ^н	$C_{13}H_{15}ClO_5$	54.46	5.27	281	287
IVж ^о	$C_{18}H_{15}Cl_3O_5$	51.76	3.62	404	418
IVз ^п	$C_{12}H_{14}BrClO_4$	42.69	4.18	328	338
IVи ^р	$C_{13}H_{17}ClO_4$	57.25	6.28	260	273
IVк ^с	$C_{14}H_{10}Cl_3NO_4S$	42.61	2.55	387	395
IVл ^т	$C_{15}H_{12}Cl_3NO_5S$	42.42	2.85	405	425
IVм ^у	$C_{15}H_{12}Cl_3NO_5S$	42.42	2.85	416	425
IVн ^б	$C_{16}H_{14}Cl_3NO_5S$	43.80	3.22	422	439

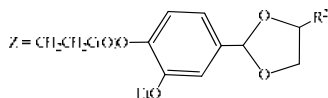
Примечание. а) Найдено Cl, %: 18.11. Вычислено Cl, %: 18.50. б) Найдено N, %: 3.58. Вычислено N, %: 3.90. в) Найдено Br, %: 25.92. Вычислено Br, %: 26.36. г) Найдено Cl, %: 19.36; N, %: 3.49; S, 8.45. Вычислено Cl, %: 19.68; N, %: 3.89; S, 8.90. д) Найдено Cl, %: 17.90; N, %: 3.22; S, 7.89. Вычислено Cl, %: 18.17; N, %: 3.59; S, 8.22. е) Найдено Cl, %: 17.87; N, %: 3.34; S, 7.81. Вычислено Cl, %: 18.17; N, %: 3.59; S, 8.22. ж) Найдено Cl, %: 17.09; N, %: 3.00; S, 7.35. Вычислено Cl, %: 17.54; N, %: 3.46; S, 7.93. з) Найдено Cl, %: 17.38. Вычислено Cl, %: 17.85. и)

Найдено Cl, %: 14.15. Вычислено Cl, %: 14.49. к) Найдено Cl, %: 11.99. Вычислено Cl, %: 12.37. л) Найдено Cl, %: 14.08. Вычислено Cl, %: 14.49. м) Найдено Cl, %: 13.35. Вычислено Cl, %: 13.70. н) Найдено Cl, %: 12.06. Вычислено Cl, %: 12.37. о) Найдено Cl, %: 25.16. Вычислено Cl, %: 25.46. п) Найдено Cl+Br, %: 33.87. Вычислено Cl+Br, %: 34.17. р) Найдено Cl, %: 12.85. Вычислено Cl, %: 13.00. с) Найдено Cl, %: 26.58; N, %: 3.18; S, 7.66. Вычислено Cl, %: 26.95; N, %: 3.55; S, 8.12. т) Найдено Cl, %: 24.86; N, %: 2.87; S, 7.18. Вычислено Cl, %: 25.04; N, %: 3.30; S, 7.55. у) Найдено Cl, %: 24.77; N, %: 2.82; S, 6.97. Вычислено Cl, %: 25.04; N, %: 3.30; S, 7.55. ф) Найдено Cl, %: 24.03; N, %: 2.86; S, 6.81. Вычислено Cl, %: 24.24; N, %: 3.19; S, 7.31.

По аналогичной методике были получены замещенные 1,3-диоксоланы (IIIа-ч, IVа-ч), полученные конденсацией сложных эфиров ванилина и ваниляля (I) с этиленгликолем (IIа) или 3-хлор-1,2-пропандиолом (IIб) в кипящем бензоле в присутствии волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора и с отгонкой образующейся в процессе реакции воды с использованием ловушки Дина-Старка. Время проведения синтеза замещенных 1,3-диоксоланов (IIIа-ч, IVа-ч) составляло 16-18 ч, выход целевых соединений равнялся 80-92% (Таблица 9.).



II: R² = H (а), CH₂Cl (б); III, IV: R² = H (III), CH₂Cl (IV); R = Me (а-о), R¹ = Me (а), Et (б), Pr (в), *i*-Pr (г), Bu (д), *i*-Bu (е), Me(CH₂)₈ (ж), Me(CH₂)₁₁ (з), Me(CH₂)₁₆ (и), C₆H₅ (к), 2,4-Cl₂C₆H₃ (л), 3-(NO₂)C₆H₄ (м), *I*-Ad (н), MeO (о); R = Et (п-ч), R¹ = Me (п), Et (р), Pr (с), *i*-Pr (т), Bu (у), *i*-Bu (ф), C₆H₅ (х), 4-MeC₆H₄ (ц), Z (ч);



В ИК спектрах 1,3-диоксоланов (IIIа-ч, IVа-ч) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см⁻¹): CH_{аром.} – 3080-3000, 870-720; CH_{алиф.} – 2970-2870; C=O_{эфирн.} – 1765-1720; C=C_{аром.} – 1600±5 и 1510±5; C–O – 1275-1008 см⁻¹ и отсутствовала полоса поглощения C=O_{альдегид.} – 1695-1680, характерная для исходных сложных эфиров ванилина и ваниляля (I).

Таблица 9.
Свойства 1,3-диоксоланов (IIIa-ч, IVa-ч).

№	Выход, %	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		
		Т. пл., °C		C	H	Cl
IIIa	80	1.1732	1.5285	60.87	6.13	—
IIIб	86	1.1670	1.5230	62.38	6.48	—
IIIв	90	1.0312	1.5110	63.52	7.03	—
IIIг	92	1.0057	1.5115	63.29	6.95	—
IIIд	91	1.0589	1.5090	64.55	7.32	—
IIIе	84	1.0868	1.5110	64.10	7.23	—
IIIж	86	0.9600	1.4980	68.79	8.57	—
IIIз	85	0.9758	1.4945	70.70	9.42	—
IIIи	82	57-58		72.94	10.14	—
IIIк	81	107-108		68.30	5.22	—
IIIл	90	91-92		55.57	3.99	18.86
IIIм ^a	80	94-95		59.45	4.12	—
IIIн	82	87-88		70.72	7.54	—
IIIо	83	1.3297	1.5245	56.38	5.65	—
IIIп	87	1.1685	1.5240	62.20	6.27	—
IIIр	86	1.1482	1.5180	63.47	7.02	—
IIIс	80	1.1618	1.5135	64.72	6.98	—
IIIт	90	1.1604	1.5065	64.33	7.28	—
IIIу	91	1.0549	1.5130	65.70	7.41	—
IIIф	92	1.1112	1.5060	65.61	7.52	—
IIIх	88	88-89		69.08	5.70	—
IIIц	84	107-108		70.21	6.32	—
IIIч	83	108-109		62.54	6.19	—
IVa	90	1.3266	1.5301	54.80	5.50	12.06
IVб	91	1.2811	1.5170	56.35	5.61	11.32
IVв	90	1.3327	1.5110	57.56	6.22	10.99
IVг	87	1.2220	1.5085	57.61	6.19	11.03
IVд	86	1.1292	1.5055	58.86	6.60	10.44
IVе	85	1.0822	1.5065	58.58	6.20	10.41
IVж	83	1.1468	1.4995	63.52	8.00	8.54
IVз	90	1.0154	1.4960	65.80	8.33	7.65
IVи	88	43-44		68.43	9.48	6.60
IVк	87	52-53		62.35	5.19	9.93
IVл	86	1.3785	1.5649	52.13	3.78	25.16
IVм ^б	85	1.3425	1.5720	55.14	4.27	8.62

IV _н	90	72-73		65.29	6.38	8.35
IV _о	92	1.3736	1.5250	51.91	5.16	11.42
IV _п	88	1.2978	1.5250	56.09	5.84	11.48
IV _р	87	1.3354	1.5070	57.58	6.18	10.99
IV _с	86	1.1973	1.5075	58.90	6.32	10.51
IV _т	87	1.2259	1.5020	59.22	6.57	10.43
IV _у	88	1.1526	1.5010	59.93	6.64	9.99
IV _ф	91	1.0857	1.4975	59.81	6.88	10.06
IV _х	88	64-65		63.30	5.24	6.52
IV _ц	86	72-73		64.22	5.75	9.05
IV _ч	86	1.2101	1.5315	56.61	5.16	11.48

Продолжение таблицы 9.

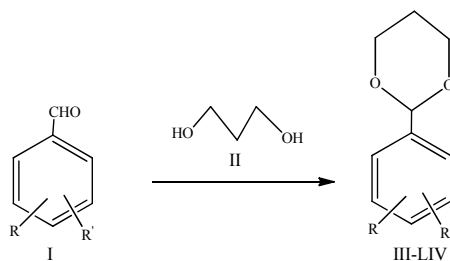
№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Cl	найдено	вычислено
III _а	C ₁₂ H ₁₄ O ₅	60.50	5.92	—	231	238
III _б	C ₁₃ H ₁₆ O ₅	61.90	6.39	—	247	252
III _в	C ₁₄ H ₁₈ O ₅	63.15	6.81	—	254	266
III _г	C ₁₄ H ₁₈ O ₅	63.15	6.81	—	257	266
III _д	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64.27	7.19	—	269	280
III _е	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64.27	7.19	—	272	280
III _ж	C ₂₀ H ₃₀ O ₅	68.54	8.63	—	341	350
III _з	C ₂₃ H ₃₆ O ₅	70.38	9.24	—	380	393
III _и	C ₂₈ H ₄₆ O ₅	72.69	10.02	—	451	463
III _к	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	67.99	5.37	—	288	300
III _л	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₂ O ₅	55.30	3.82	19.21	355	369
III _м ^а	C ₁₇ H ₁₅ NO ₇	59.13	4.38	—	336	345
III _н	C ₂₁ H ₂₆ O ₅	70.37	7.31	—	342	358
III _о	C ₁₂ H ₁₄ O ₆	56.69	5.55	—	243	254
III _п	C ₁₃ H ₁₆ O ₅	61.90	6.39	—	244	252
III _р	C ₁₄ H ₁₈ O ₅	63.15	6.81	—	256	266
III _с	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64.27	7.19	—	271	280
III _т	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64.27	7.19	—	272	280
III _у	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65.29	7.53	—	283	294
III _ф	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65.29	7.53	—	283	294
III _х	C ₁₈ H ₁₈ O ₅	68.78	5.77	—	303	314
III _ц	C ₁₉ H ₂₀ O ₅	69.50	6.14	—	318	328
III _ч	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₀	62.14	6.02	—	484	503
IV _а	C ₁₃ H ₁₅ ClO ₅	54.46	5.27	12.37	281	287
IV _б	C ₁₄ H ₁₇ ClO ₅	55.91	5.70	11.79	292	301

IVв	C ₁₅ H ₁₉ ClO ₅	57.24	6.08	11.26	306	315
IVг	C ₁₅ H ₁₉ ClO ₅	57.24	6.08	11.26	305	315
IVд	C ₁₆ H ₂₁ ClO ₅	58.45	6.44	10.78	320	329
IVе	C ₁₆ H ₂₁ ClO ₅	58.45	6.44	10.78	322	329
IVж	C ₂₁ H ₃₁ ClO ₅	63.23	7.83	8.89	385	398
IVз	C ₂₄ H ₃₇ ClO ₅	65.36	8.46	8.04	432	441
IVи	C ₂₉ H ₄₇ ClO ₅	68.14	9.27	6.94	490	511
IVк	C ₁₈ H ₁₇ ClO ₅	61.99	4.91	10.16	341	349
IVл	C ₁₈ H ₁₅ Cl ₃ O ₅	51.76	3.62	25.46	404	418
IVм ^б	C ₁₈ H ₁₆ ClNO ₇	54.90	4.10	9.00	385	394
IVн	C ₂₂ H ₂₇ ClO ₅	64.94	6.69	8.71	392	407
IVо	C ₁₃ H ₁₅ ClO ₆	51.58	4.99	11.71	294	303
IVп	C ₁₄ H ₁₇ ClO ₅	55.91	5.70	11.79	290	301
IVр	C ₁₅ H ₁₉ ClO ₅	57.24	6.08	11.26	303	315
IVс	C ₁₆ H ₂₁ ClO ₅	58.45	6.44	10.78	319	329
IVт	C ₁₆ H ₂₁ ClO ₅	58.45	6.44	10.78	320	329
IVу	C ₁₇ H ₂₃ ClO ₅	59.56	6.76	10.34	333	343
IVф	C ₁₇ H ₂₃ ClO ₅	59.56	6.76	10.34	335	343
IVх	C ₁₉ H ₁₉ ClO ₅	62.90	5.28	9.77	350	363
IVц	C ₂₀ H ₂₁ ClO ₅	63.75	5.62	9.41	368	377
IVч	C ₂₈ H ₃₂ Cl ₂ O ₁₀	56.10	5.38	11.83	587	599

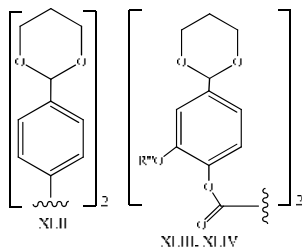
Примечание. а) Найдено N, %: 3.88. Вычислено N, %: 4.06. б) Найдено N, %: 3.17. Вычислено N, %: 3.56.

В ЯМР ¹H спектрах 1,3-диоксоланов (IIIа-н) присутствовали сигналы протонов 1,3-диоксоланового кольца (δ, м.д.): мультиплета в области 3.90-4.20 (C⁴H₂ и C⁵H₂) и одного синглета в диапазоне 5.75-5.82 (C²H). В ЯМР ¹H спектрах 1,3-диоксоланов (IVа-н) присутствовали сигналы протонов 1,3-диоксоланового кольца (δ, м.д.): два синглета 5.40-6.10 (C²H), 3.90-4.55 м (C⁵H₂), 3.20-3.95 м (C⁴H), два дублета 3.95-4.20 (R² = CH₂Cl); ароматические протоны проявлялись в области 7.30-7.90; сигналы протонов группы (MeO) – в виде синглета в диапазоне 3.70-3.90 м.д., сигналы протонов группы (EtO) – в виде триплета в интервале 0.85-1.40 м.д. (Me) и квартета при 3.60-4.40 м.д. (CH₂). Из ЯМР ¹H спектров соединений (IVа-ч) следует, что синтезированные 1,3-диоксоланы представляют собой смесь (2R, 4S)- и (2R, 4R)-диастериомеров, присутствующих в соотношении ~1:1.

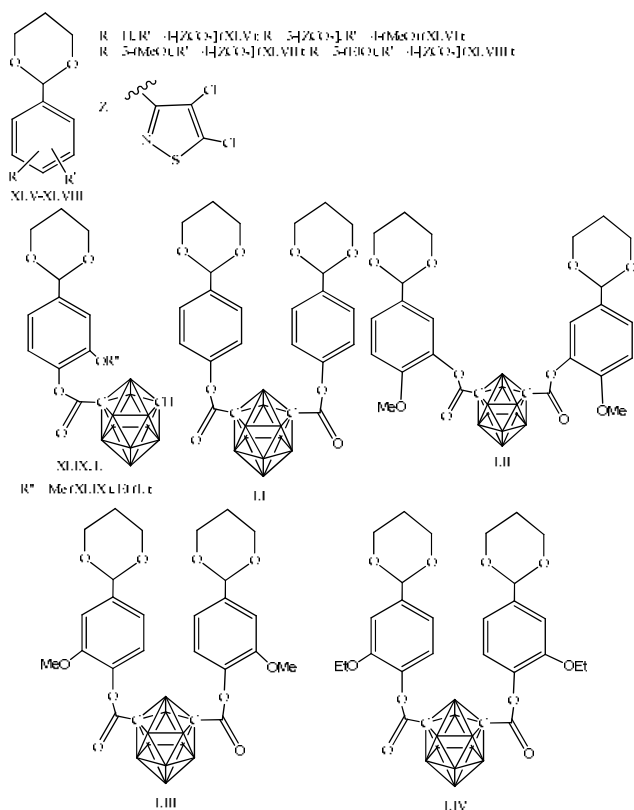
По аналогичной методике были получены 1,3- диоксаны – производные бензальдегидов ванилинового ряда.



$R = R' = H$ (III); $R = H$, $R' = 4-(MeO)$ (IV); $R + R' = 3,4-(OCH_2O)$ (V); $R =$ 2-
 (HO) , $R' = 3-(MeO)$ (VI); $R = 3-(HO)$, $R' = 4-(MeO)$ (VII); $R = 3-(MeO)$, $R' =$ 4-
 (HO) (VIII), 4-(MeCO₂) (IX), 4-(EtCO₂) (X), 4-(PrCO₂) (XI), 4-(*i*-PrCO₂) (XII), 4-
 $(BuCO_2)$ (XIII), 4-(*i*-BuCO₂) (XIV), 4-(*t*-BuCO₂) (XV), 4-[Me(CH₂)₈CO₂] (XVI), 4-
 $[Me(CH_2)_{11}CO_2]$ (XVII), 4-[Me(CH₂)₁₆CO₂] (XVIII), 4-(C₆H₅CO₂) (XIX), 4-
 $[2,5-(C_6H_3Cl_2)CO_2]$ (XX), 4-[3-(C₆H₄NO₂)CO₂] (XXI), 4-[4-(C₆H₄NO₂)CO₂] (XXII), 4-
 $(MeOCO_2)$ (XXIII), 4-(EtOCO₂) (XXIV); $R = 3-(EtO)$, $R' = 4-(HO)$ (XXV), 4-(MeO)
 $(XXVI)$, 4-(MeCO₂) (XXVII), 4-(EtCO₂) (XXVIII), 4-(PrCO₂) (XXIX), 4-(*i*-PrCO₂)
 (XXX) , 4-(BuCO₂) (XXXI), 4-(*i*-BuCO₂) (XXXII), 4-(*t*-BuCO₂) (XXXIII), 4-
 $(C_6H_5CO_2)$ (XXXIV), 4-[4-(C₆H₄Me)CO₂] (XXXV), 4-[2,5-(C₆H₃Cl₂)CO₂]
 $(XXXVI)$, 4-[3-(C₆H₄NO₂)CO₂] (XXXVII), 4-[4-(C₆H₄NO₂)CO₂]
 $(XXXVIII)$, 4-(1-AdCO₂) (XXXIX), 4-(MeOCO₂) (XL), 4-(EtOCO₂) (XLI);

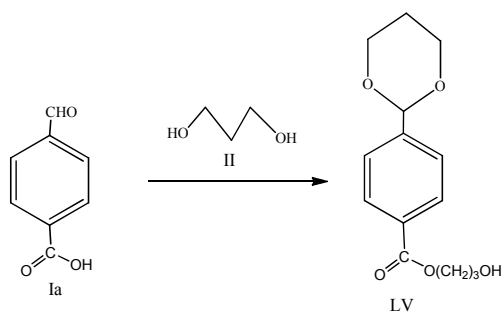


$R''' = Me$ (XIII), Et (XIV);

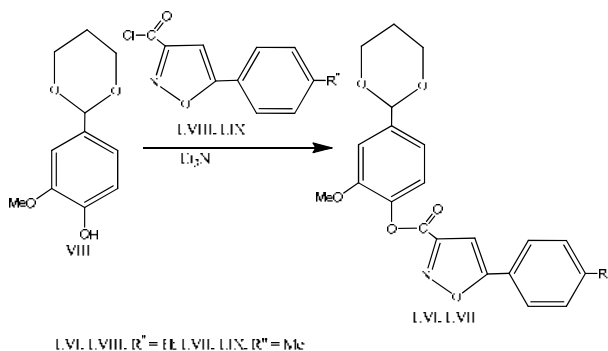


Описан препаративный метод синтеза новых функционально-замещенных 1,3-диоксанов (III-LIV), в том числе, содержащих 4,5-дихлоризотиазольные и карборановые фрагменты, полученных конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с 1,3-пропандиолом (II) в кипящем бензоле в присутствии волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора и с отгонкой образующейся в процессе реакции воды с использованием ловушки Дина-Старка. Время проведения синтеза замещенных 1,3-диоксанов (III-LIV) составляло 16-18 ч, выход целевых соединений равнялся 80-88%.

Подобранные условия синтеза функционально-замещенных 1,3-диоксанов (III-LIV) в присутствии сульфокатионита «ФИБАН К-1» позволяют полностью предотвратить гидролиз или алкоголиз сложноэфирных групп, присутствующих в ряде целевых соединений (III-LIV). 4-Формилбензойная кислота (Ia) в присутствии «ФИБАН К-1» реагирует с избытком 1,3-пропандиола (II) с образованием 3-гидроксипропил 4-(1,3-диоксан-2-ил)бензоата (LV) с выходом 89%.



В отличие от производных 4,5-дихлоризотиазол- и карборанкарбоновых кислот (XLV-LIV), производные изоксазолкарбоновых кислот данным методом синтезировать не удалось из-за более высокой основности изоксазольного фрагмента. Изоксазолсодержащие 1,3-диоксаны (LVI, LVII) были получены этерификацией гидроксилсодержащего 1,3-диоксана (VIII) хлорангидридами изоксазолкарбоновых кислот (LVIII, LIX) в присутствии триэтиламина с выходом 88-89%.



Полученные функционально-замещенные 1,3-диоксаны (III-LVII) представляют собой бесцветные жидкости или кристаллические вещества, они не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Их состав и строение установлены на основании данных элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H спектров и определения молекулярной массы.

В ИК спектрах 1,3-диоксанов (III-LVII) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3080-3000, 870-720; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2970-2870; $\text{C=O}_{\text{эфир.}}$ – 1765-1720; $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1600 ± 5 и 1510 ± 5 ; C-O – 1275-1008 см^{-1} и отсутствовала полоса поглощения $\text{C=O}_{\text{альдегид.}}$ – 1695-1680, характерная для исходных бензальдегидов ванилинового ряда (I).

В ЯМР ^1H спектрах 1,3-диоксанов (III-LVII) присутствовали сигналы протонов 1,3-диоксанового кольца (δ , м.д.): 2.00-2.60 м (2H , C^5H_2), 3.80-4.60 м (4H , C^4H_2 и C^6H_2), синглет 5.40-5.60 (1H , C^2H); ароматические протоны проявлялись в области 7.30-7.90; сигналы протонов группы (MeO) – в виде

синглета в диапазоне 3.70-3.90 м.д., сигналы протонов группы (EtO) – в виде триплета в интервале 0.85-1.40 м.д. (Me) и квартета при 3.60-4.40 м.д. (CH₂).

В ИК и ЯМР ¹H спектрах 1,3-диоксоланов (III-LVII) присутствовали полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп.

Замещенные 1,3-диоксаны (III-LV). В одnogорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещали 0.01 моль замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I), 0.05 моль 1,3-пропандиола (II), 0.4 г сульфокатионита «ФИБАН К-1» и 75 мл бензола. Смесь кипятили 16-18 ч, контролируя полноту прохождения реакции по количеству выделившийся в насадке Дина-Старка воды (около 0.2 мл), отделяли сульфокатионит фильтрованием через стеклянный пористый фильтр, бензольный раствор промывали насыщенным водным раствором хлорида натрия (3 x 100 мл) для отмывки избытка 1,3-пропандиола (II). После удаления бензола отгонкой в вакууме, получали целевой продукт – соединения (III-LV). Окончательную очистку 1,3-диоксанов проводили колоночной хроматографией на силикагеле (60-100 мкм), элюент – бензол.

2-Фенил-1,3-диоксан (III). Выход 86%, т. пл. 34-35°C. Масс-спектр: m/z 164 [M]⁺. Найдено, %: C 73.9; H 7.54. C₁₀H₁₂O₂. Вычислено, %: C 73.15; H 7.37. *M* 164.20.

2-(4-Метоксифенил)-1,3-диоксан (IV). Выход 87%, d_{20}^{20} 1.1367, n_D^{20} 1.5340. Масс-спектр: m/z 194 [M]⁺. Найдено, %: C 68.42; H 7.35. C₁₁H₁₄O₃. Вычислено, %: C 68.02; H 7.27. *M* 194.23.

5-(1,3-Диоксан-2-ил)бензо[d][1,3]диоксол (V). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.3969, n_D^{20} 1.5450. Масс-спектр: m/z 208 [M]⁺. Найдено, %: C 63.77; H 5.94. C₁₁H₁₂O₄. Вычислено, %: C 63.45; H 5.81. *M* 208.21.

2-(2-Гидрокси-3-метоксифенил)-1,3-диоксан (VI). Выход 80%, т. пл. 83-84°C. Масс-спектр: m/z 210 [M]⁺. Найдено, %: C 63.18; H 6.86. C₁₁H₁₄O₄. Вычислено, %: C 62.85; H 6.71. *M* 210.23.

2-(3-Гидрокси-4-метоксифенил)-1,3-диоксан (VII). Выход 85%, т. пл. 102-103°C. Масс-спектр: m/z 210 [M]⁺. Найдено, %: C 63.10; H 6.82. C₁₁H₁₄O₄. Вычислено, %: C 62.85; H 6.71. *M* 210.23.

2-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-1,3-диоксан (VIII). Выход 88%, т. пл. 92-93°C. Масс-спектр: m/z 210 [M]⁺. Найдено, %: C 63.20; H 6.85. C₁₁H₁₄O₄. Вычислено, %: C 62.85; H 6.71. *M* 210.23.

2-(4-Ацетилокси-3-метоксифенил)-1,3-диоксан (IX). Выход 86%, d_{20}^{20} 1.2066, n_D^{20} 1.5320. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1766 (C=O). Масс-спектр: m/z 252 [M]⁺. Найдено, %: C 62.27; H 6.48. C₁₃H₁₆O₅. Вычислено, %: C 61.90; H 6.39. *M* 252.26.

2-(3-Метокси-4-пропионилоксифенил)-1,3-диоксан (X). Выход 87%, d_{20}^{20} 1.2031, n_D^{20} 1.5215. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1762 (C=O). Масс-спектр: m/z 252 [M]⁺. Найдено, %: C 63.46; H 7.04. C₁₄H₁₈O₅. Вычислено, %: C 63.15; H 6.81. *M* 266.29.

2-(4-Бутирилокси-3-метоксифенил)-1,3-диоксан (XI). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1848, n_D^{20} 1.5160. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1759 (C=O). Масс-спектр: m/z 280 $[M]^+$. Найдено, %: C 64.59; H 7.30. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 64.27; H 7.19. M 280.32.

2-(4-Изобутирилокси-3-метоксифенил)-1,3-диоксан (XII). Выход 85%, т. пл. 51-52°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 (C=O). Масс-спектр: m/z 280 $[M]^+$. Найдено, %: C 64.54; H 7.32. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 64.27; H 7.19. M 280.32.

2-(4-Валерилокси-3-метоксифенил)-1,3-диоксан (XIII). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1503, n_D^{20} 1.5185. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1763 (C=O). Масс-спектр: m/z 294 $[M]^+$. Найдено, %: C 65.75; H 7.63. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 65.29; H 7.53. M 294.34.

2-(4-Изовалерилокси-3-метоксифенил)-1,3-диоксан (XIV). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.1147, n_D^{20} 1.5130. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 (C=O). Масс-спектр: m/z 294 $[M]^+$. Найдено, %: C 65.64; H 7.69. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 65.29; H 7.53. M 294.34.

2-(3-Метокси-4-пивалоилоксифенил)-1,3-диоксан (XV). Выход 85%, т. пл. 82-83°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1754 (C=O). Масс-спектр: m/z 294 $[M]^+$. Найдено, %: C 65.50; H 7.63. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 65.29; H 7.53. M 294.34.

2-(4-Каприноилокси-3-метоксифенил)-1,3-диоксан (XVI). Выход 83%, d_{20}^{20} 0.9767, n_D^{20} 1.5010. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1763 (C=O). Масс-спектр: m/z 364 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.53; H 8.98. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 69.20; H 8.85. M 364.48.

2-(3-Метокси-4-тридеcanoилоксифенил)-1,3-диоксан (XVII). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.0774, n_D^{20} 1.4975. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1764 (C=O). Масс-спектр: m/z 406 $[M]^+$. Найдено, %: C 71.28; H 9.19. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.90; H 9.42. M 406.56.

2-(3-Метокси-4-стеароилоксифенил)-1,3-диоксан (XVIII). Выход 80%, т. пл. 39-40°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1754 (C=O). Масс-спектр: m/z 476 $[M]^+$. Найдено, %: C 73.47; H 10.26. $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 73.07; H 10.15. M 476.35.

2-(4-Бензоилокси-3-метоксифенил)-1,3-диоксан (XIX). Выход 88%, т. пл. 143-144°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1737 (C=O). Масс-спектр: m/z 314 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.02; H 5.64. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 68.78; H 5.77. M 314.33.

2-[4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксифенил]-1,3-диоксан (XX). Выход 83%, т. пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1754 (C=O). Масс-спектр: m/z 382 $[M]^+$. Найдено, %: C 56.75; H 4.33; Cl 18.19. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 56.41; H 4.21; Cl 18.50. M 383.22.

2-[3-Метокси-4-(3-нитробензоилокси)фенил]-1,3-диоксан (XXI). Выход 84%, т. пл. 151-152°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740 (C=O), 1532, 1352 (NO_2). Масс-спектр: m/z 359 $[M]^+$. Найдено, %: C 60.53; H 4.96; N 4.25. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 60.17; H 4.77; N 3.90. M 359.33.

2-[3-Метокси-4-(4-нитробензоилокси)фенил]-1,3-диоксан (XXII). Выход 83%, т. пл. 163-164°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1741 (C=O), 1531, 1348 (NO_2). Масс-

спектр: m/z 359 $[M]^+$. Найдено, %: С 60.41; Н 4.90; N 4.13. $C_{18}H_{17}NO_7$. Вычислено, %: С 60.17; Н 4.77; N 3.90. M 359.33.

4-(1,3-Диоксан-2-ил)-2-метоксифенил метилкарбонат (XXIII). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.3147, n_D^{20} 1.5220. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1768 (C=O). Масс-спектр: m/z 268 $[M]^+$. Найдено, %: С 58.62; Н 6.22. $C_{13}H_{16}O_6$. Вычислено, %: С 58.20; Н 6.01. M 268.26.

4-(1,3-Диоксан-2-ил)-2-метоксифенил этилкарбонат (XXIV). Выход 84%, т. пл. 47-48°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1764 (C=O). Масс-спектр: m/z 282 $[M]^+$. Найдено, %: С 59.78; Н 6.63. $C_{14}H_{18}O_6$. Вычислено, %: С 59.57; Н 6.43. M 282.29.

2-(4-Гидрокси-3-этоксифенил)-1,3-диоксан (XXV). Выход 87%, т. пл. 53-54°C. Масс-спектр: m/z 224 $[M]^+$. Найдено, %: С 64.45; Н 7.28. $C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено, %: С 64.27; Н 7.19. M 224.25.

2-(4-Метокси-3-этоксифенил)-1,3-диоксан (XXVI). Выход 86%, т. пл. 51-52°C. Масс-спектр: m/z 238 $[M]^+$. Найдено, %: С 65.76; Н 7.84. $C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено, %: С 65.53; Н 7.61. M 238.28.

2-(4-Ацетилокси-3-этоксифенил)-1,3-диоксан (XXVII). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.0352, n_D^{20} 1.5290. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1765 (C=O). Масс-спектр: m/z 252 $[M]^+$. Найдено, %: С 63.50; Н 7.01. $C_{14}H_{18}O_5$. Вычислено, %: С 63.15; Н 6.81. M 266.29.

2-(4-Пропионилокси-3-этоксифенил)-1,3-диоксан (XXVIII). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.2026, n_D^{20} 1.5250. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1766 (C=O). Масс-спектр: m/z 280 $[M]^+$. Найдено, %: С 64.65; Н 7.33. $C_{15}H_{20}O_5$. Вычислено, %: С 64.27; Н 7.19. M 280.32.

2-(4-Бутирилокси-3-этоксифенил)-1,3-диоксан (XXIX). Выход 83%, d_{20}^{20} 1.1569, n_D^{20} 1.5100. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1762 (C=O). Масс-спектр: m/z 294 $[M]^+$. Найдено, %: С 65.20; Н 7.68. $C_{16}H_{22}O_5$. Вычислено, %: С 65.29; Н 7.53. M 294.34.

2-(4-Изобутирилокси-3-этоксифенил)-1,3-диоксан (XXX). Выход 83%, d_{20}^{20} 1.0967, n_D^{20} 1.5105. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1761 (C=O). Масс-спектр: m/z 294 $[M]^+$. Найдено, %: С 65.52; Н 7.72. $C_{16}H_{22}O_5$. Вычислено, %: С 65.29; Н 7.53. M 294.34.

2-(4-Валерилокси-3-этоксифенил)-1,3-диоксан (XXXI). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.1246, n_D^{20} 1.5160. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1762 (C=O). Масс-спектр: m/z 308 $[M]^+$. Найдено, %: С 66.49; Н 7.97. $C_{17}H_{24}O_5$. Вычислено, %: С 66.21; Н 7.84. M 308.37.

2-(4-Изовалерилокси-3-этоксифенил)-1,3-диоксан (XXXII). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1275, n_D^{20} 1.5070. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1761 (C=O). Масс-спектр: m/z 308 $[M]^+$. Найдено, %: С 66.54; Н 8.03. $C_{17}H_{24}O_5$. Вычислено, %: С 66.21; Н 7.84. M 308.37.

2-(4-Пивалоилокси-3-этоксифенил)-1,3-диоксан (XXXIII). Выход 82%, т. пл. 58-59°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1755 (C=O). Масс-спектр: m/z 308 $[M]^+$. Найдено, %: С 66.50; Н 9.94. $C_{17}H_{24}O_5$. Вычислено, %: С 66.21; Н 7.84. M 308.37.

2-(4-Бензоилокси-3-этоксифенил)-1,3-диоксан (XXXIV). Выход 86%, т. пл. 112-113°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1738 (C=O). Масс-спектр: m/z 328 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.77; H 6.19. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 69.50; H 6.14. M 328.13.

2-[4-(4-Толилокси)-3-этоксифенил]-1,3-диоксан (XXXV). Выход 86%, т. пл. 102-103°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1737 (C=O). Масс-спектр: m/z 342 $[M]^+$. Найдено, %: C 70.41; H 6.60. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.16; H 6.48. M 342.39.

2-[4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-этоксифенил]-1,3-диоксан (XXXVI). Выход 84%, т. пл. 104-105°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1755 (C=O). Масс-спектр: m/z 396 $[M]^+$. Найдено, %: C 57.92; H 4.73; Cl 17.44. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 57.46; H 4.57; Cl 17.85. M 397.25.

2-[4-(3-Нитробензоилокси)-3-этоксифенил]-1,3-диоксан (XXXVII). Выход 82%, т. пл. 95-96°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1746 (C=O), 1534, 1351 (NO_2). Масс-спектр: m/z 373 $[M]^+$. Найдено, %: C 61.56; H 4.85; N 3.48. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 61.12; H 5.13; N 3.75. M 373.36.

2-[4-(4-Нитробензоилокси)-3-этоксифенил]-1,3-диоксан (XXXVIII). Выход 84%, т. пл. 110-111°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1744 (C=O), 1524, 1350 (NO_2). Масс-спектр: m/z 373 $[M]^+$. Найдено, %: C 61.56; H 4.85; N 3.48. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 61.12; H 5.13; N 3.75. M 373.36.

2-[4-(1-Адамантилметаноилокси)-3-этоксифенил]-1,3-диоксан (XXXIX). Выход 80%, т. пл. 57-58°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1749 (C=O). Масс-спектр: m/z 386 $[M]^+$. Найдено, %: C 71.88; H 7.17. $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 71.48; H 7.82. M 386.48.

4-(1,3-Диоксан-2-ил)-2-этоксифенил метилкарбонат (XL). Выход 84%, т. пл. 92-93°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1768 (C=O). Масс-спектр: m/z 282 $[M]^+$. Найдено, %: C 59.92; H 6.57. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 59.57; H 6.43. M 282.29.

4-(1,3-Диоксан-2-ил)-2-этоксифенил этилкарбонат (XLI). Выход 85%, т. пл. 46-47°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765 (C=O). Масс-спектр: m/z 296 $[M]^+$. Найдено, %: C 61.23; H 7.05. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 60.80; H 6.80. M 296.32.

4,4'-Ди(1,3-диоксан-2-ил)-1,1'-бифенил (XLII). Выход 82%, т. пл. 227-228°C. Масс-спектр: m/z 326 $[M]^+$. Найдено, %: C 73.89; H 6.70. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 73.60; H 6.79. M 326.39.

Бис[4-(1,3-диоксан-2-ил)-2-метоксифенил] сукцинат (XLIII). Выход 84%, т. пл. 164-165°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1759 (C=O). Масс-спектр: m/z 502 $[M]^+$. Найдено, %: C 62.50; H 6.22. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$. Вычислено, %: C 62.14; H 6.02. M 502.51.

Бис[4-(1,3-диоксан-2-ил)-2-этоксифенил] сукцинат (XLIV). Выход 85%, т. пл. 143-144°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1758 (C=O). Масс-спектр: m/z 530 $[M]^+$. Найдено, %: C 63.72; H 6.69. $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$. Вычислено, %: C 63.39; H 6.46. M 530.22.

2-[4-(4,5-Дихлоризотиазол-3-илметаноилокси)фенил]-1,3-диоксан (XLV). Выход 84%, т. пл. 77-78°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1745 (C=O). Масс-спектр: m/z 359 $[M]^+$. Найдено, %: C 46.87; H 3.24; Cl 19.43; N 3.54; S 8.53. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 46.68; H 3.08; Cl 19.68; N 3.89; S 8.90. M 360.21.

2-[3-(4,5-Дихлоризотиазол-3-илметаноилокси)-4-метоксифенил]-1,3-диоксан (XLVI). Выход 82%, т. пл. 113-114°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1746 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 389 $[M]^+$. Найдено, %: С 46.51; Н 3.48; Cl 17.88; N 3.21; S 7.90. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 46.17; Н 3.36; Cl 18.17; N 3.59; S 8.22. *М* 390.24.

2-[4-(4,5-Дихлоризотиазол-3-илметаноилокси)-3-метоксифенил]-1,3-диоксан (XLVII). Выход 84%, т. пл. 159-160°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1757 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 389 $[M]^+$. Найдено, %: С 46.59; Н 3.53; Cl 17.81; N 3.28; S 7.83. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 46.17; Н 3.36; Cl 18.17; N 3.59; S 8.22. *М* 390.24.

2-[4-(4,5-Дихлоризотиазол-3-илметаноилокси)-3-этоксифенил]-1,3-диоксан (XLVIII). Выход 80%, т. пл. 63-64°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1756 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 403 $[M]^+$. Найдено, %: С 47.92; Н 3.86 Cl 17.10; N 3.07; S 7.58. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 47.54; Н 3.74; Cl 17.54; N 3.46; S 7.93. *М* 404.27.

2-[4-[*м*-(С)-Карборанилметаноилокси]-3-метоксифенил]-1,3-диоксан (XLIX). Выход 82%, т. пл. 93-94°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3062 ($\text{CH}_{\text{Карборан.}}$), 2608 (ВН), 1769 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 380 $[M]^+$. Найдено, %: С 44.62; Н 6.50; В 28.00. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 44.20; Н 6.36; В 28.42. *М* 380.45.

2-[4-[*м*-(С)-Карборанилметаноилокси]-3-этоксифенил]-1,3-диоксан (L). Выход 83%, т. пл. 59-60°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3060 ($\text{CH}_{\text{Карборан.}}$), 2609 (ВН), 1768 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 394 $[M]^+$. Найдено, %: С 45.90; Н 6.73; В 27.05. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{B}_{10}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 45.67; Н 6.64; В 27.41. *М* 394.47.

Бис[4-(1,3-диоксан-2-ил)фенил] *м*-1-(С), 7-(С)-карборанилметаноат (LI). Выход 81%, т. пл. 121-122°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2615 (ВН), 1757 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 557 $[M]^+$. Найдено, %: С 52.10; Н 6.04; В 18.89. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{O}_8$. Вычислено, %: С 51.79; Н 5.79; В 19.42. *М* 556.62.

Бис[3-(1,3-диоксан-2-ил)-4-метоксифенил] *м*-1-(С), 7-(С)-карборанилметаноат (LII). Выход 82%, т. пл. 152-153°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2619 (ВН), 1762 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 617 $[M]^+$. Найдено, %: С 51.12; Н 6.05; В 17.03. $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{O}_{10}$. Вычислено, %: С 50.64; Н 5.88; В 17.53. *М* 616.67.

Бис[4-(1,3-диоксан-2-ил)-3-метоксифенил] *м*-1-(С), 7-(С)-карборанилметаноат (LIII). Выход 81%, т. пл. 92-93°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2622 (ВН), 1769 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 617 $[M]^+$. Найдено, %: С 50.95; Н 5.80; В 17.31. $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{O}_{10}$. Вычислено, %: С 50.64; Н 5.88; В 17.53. *М* 616.67.

Бис[4-(1,3-диоксан-2-ил)-3-этоксифенил] *м*-1-(С), 7-(С)-карборанилметаноат (LIV). Выход 80%, т. пл. 91-92°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2620 (ВН), 1770 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 644 $[M]^+$. Найдено, %: С 52.71; Н 6.38; В 16.20. $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{B}_{10}\text{O}_{10}$. Вычислено, %: С 52.16; Н 6.25; В 16.77. *М* 644.72.

3-Гидроксипропил 4-(1,3-диоксан-2-ил)бензоат (LV). Выход 89%, d_{20}^{20} 1.1174, n_D^{20} 1.5230. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1718 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 266 $[M]^+$. Найдено, %: С 66.45; Н 7.13. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 63.15; Н 6.81. *М* 266.29.

4-(1,3-Диоксан-2-ил)-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (LVI) и 4-(1,3-диоксан-2-ил)-2-метоксифенил-5-(4-толил)изоксазол-3-карбоксилат (LVII). К 0.01 моль фенола (VIII) и 0.01 моль сухого триэтиламина,

растворенных в 50 мл сухого диэтилового эфира при перемешивании добавляли порциями 0.01 моль соответствующего хлорангидрида изоксазолкарбоновой кислоты (LVIII или LIX). Реакционную смесь оставляли на 24 ч при 20-23°C, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром, водой (3 x 200 мл), насыщенным водным раствором NaHCO_3 (3 x 200 мл) и снова водой (3 x 200 мл). Полученные продукты (LVI, LVII) сушили на воздухе при температуре 25-30°C 2-3 сут.

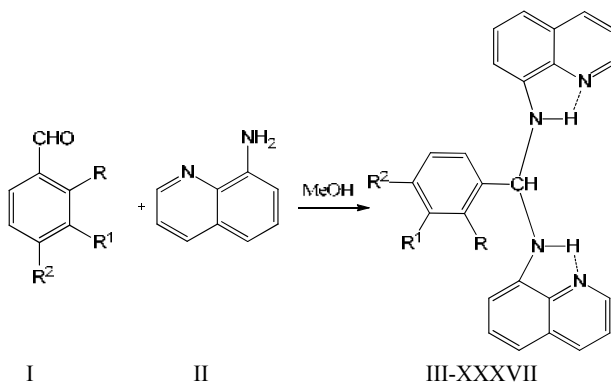
4-(1,3-Диоксан-2-ил)-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (LVI). Выход 88%, т. пл. 75-76°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1752 (C=O). Масс-спектр: m/z 381 $[M]^+$. Найдено, %: C 66.47; H 5.18; N 3.29; $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 66.13; H 5.03; N 3.67; M 381.38.

4-(1,3-Диоксан-2-ил)-2-метоксифенил-5-(4-толил)изоксазол-3-карбоксилат (LVII). Выход 89%, т. пл. 126-127°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1767 (C=O). Масс-спектр: m/z 395 $[M]^+$. Найдено, %: C 67.16; H 5.57; N 3.22; $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 66.83; H 5.35; N 3.54; M 395.41.

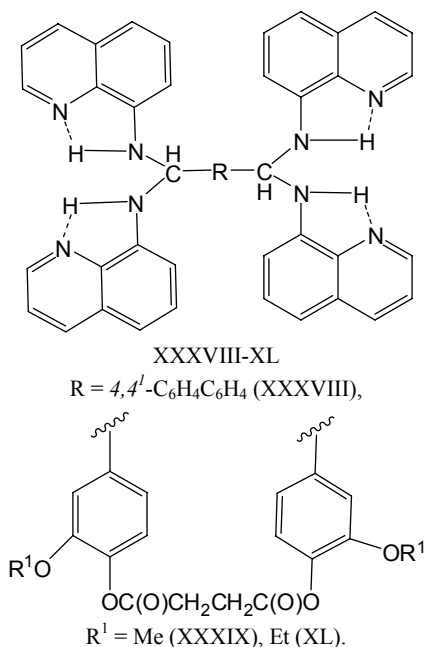
Более подробно материалы подглавы 2.5. изложены в работе [57].

2.6. Диаминали сложных эфиров ванилинового ряда – [1-арил- N,N^1 -ди(8-хинолил)метандиамины]

1,1-Диамины или аминали являются относительно неустойчивыми, лабильными соединениями и легко подвергаются гидролизу [175]. Тем не менее, некоторые 1,1-диамины проявляют высокую биологическую активность [189-191]. Является актуальной разработка препаративного метода синтеза 1-арил- N,N^1 -ди(8-хинолил)метандиаминов, полученных конденсацией замещенных бензальдегидов (I) с 8-аминохинолином (II) (соотношение реагентов 1:2) в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. Нами были синтезированы замещенные 1-арил- N,N^1 -ди(8-хинолил)метандиамины (III-XL), содержащие гидрокси-, алкокси- и сложноэфирные группы с препаративными выходами 92-98%. Реакция завершалась за 1.5-2 ч, протекала в мягких условиях и не сопровождалась гидролизом или аммонолизом лабильных сложноэфирных групп. При попытке получения азометинов (оснований Шиффа) с использованием соотношения реагентов (I) и (II) – 1:1, наблюдалось образование смеси продуктов – преимущественно состоящей из аминалей (III-XL) и исходных бензальдегидов (I). Нам удалось выделить с выходом 50% только азометин (XLI), полученный взаимодействием 8-аминохинолина (II) с 4-гидрокси-3-метоксибензальдегидом (ванилином) (соотношение реагентов 1:1), по-видимому, из-за низкой растворимости этого соединения в смеси метанола с диэтиловым эфиром. Аналогичные результаты для родственных соединений приведены в работе [193].



$R = R^1 = R^2 = H$ (III); $R = R^2 = HO$, $R^1 = H$ (IV), $R = R^1 = H$, $R^2 = MeO$ (V); $R = H$, $R^1 = MeO$, $R^2 = HO$ (VI), MeO (VII), $MeCO_2$ (VIII), $EtCO_2$ (IX), $PrCO_2$ (X), Me_2CHCO_2 (XI), $BuCO_2$ (XII), $Me_2CHCH_2CO_2$ (XIII), $Me(CH_2)_6CO_2$ (XIV), $Me(CH_2)_8CO_2$ (XV), $Me(CH_2)_{16}CO_2$ (XVI), $H_2C=CMCO_2$ (XVII), $C_6H_5MeCHCH_2CO_2$ (XVIII), $C_6H_5CO_2$ (XIX), $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3CO_2$ (XX), $4\text{-}BrC_6H_4CO_2$ (XXI), $3\text{-}O_2NC_6H_4CO_2$ (XXII), $l\text{-}AdCO_2$ (XXIII), $MeOCO_2$ (XXIV); $EtOCO_2$ (XXV); $R^1 = EtO$, $R^2 = HO$ (XXVI), MeO (XXVII), $MeCO_2$ (XXVIII), $EtCO_2$ (XXIX), $PrCO_2$ (XXX), Me_2CHCO_2 (XXXI), $BuCO_2$ (XXXII), $Me_2CHCH_2CO_2$ (XXXIII), $4\text{-}MeC_6H_4CO_2$ (XXXIV), $l\text{-}AdCO_2$ (XXXV), $MeOCO_2$ (XXXVI); $EtOCO_2$ (XXXVII).



Предпочтительное образование аминалей (III-XL), а не азометинов, как это наблюдалось в случае взаимодействия замещенных бензальдегидов (I) с 1-нафтиламином [81], обусловлено стабилизирующим влиянием внутримолекулярной водородной связи [192].

Синтезированные аминали (III-XL) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные кристаллические или стекловидные соединения. Строение аминалей (III-XL) доказано данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 10.), данными ИК, УФ и ЯМР ^1H спектров.

В ИК спектрах аминалей (III-XL) присутствуют полосы поглощения связей NH в области 3472 ± 5 , 3373 ± 5 ; C-H_{аром.} - 3080 ± 3 , 3060 ± 5 , 3037 ± 3 , 3003 ± 1 , 820 ± 2 , 791 ± 2 , 750 ± 3 ; C-H_{алиф.} - 2965 ± 5 , 2935 ± 5 , 2900 ± 5 , 2835 ± 3 ; C-C_{аром.} - 1604 ± 4 , 1595 ± 5 , 1575 ± 3 , 1508 ± 3 , 1474 ± 3 , 1419 ± 5 , 1376 ± 3 , 1335 ± 2 ; C-O - 1260 ± 10 , 1142 ± 5 , 1111 ± 4 , 1084 ± 3 , 1032 ± 3 см^{-1} . В ИК спектрах сложных эфиров (VIII-XXV, XXVII-XL) C=O проявляется в области 1755 ± 15 см^{-1} . В ИК спектре нитросоединения (XXII) наличие группы NO₂ подтверждается характеристичными полосами поглощения в области 1539 и 1352 см^{-1} .

В УФ спектрах аминалей (III-XL) присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 198 (61000), 251 (33000), 350 (8000), обусловленные наличием в их молекулах 1-арил-N,N'-ди(8-хинолил)метандиаминовых фрагментов.

В спектрах ЯМР ^1H аминалей (III-XL) протоны группы NH проявляются в виде уширенного синглета в области 4.50-6.50 м.д., протоны C-H_{аром.} и $\underline{\text{CH}}(\text{NH}-)_2$ проявляются в виде мультиплета в области 6.75-8.95 м.д. В спектрах ЯМР ^1H аминалей (V-XXV, XXVII, XXXVI, XXXIX) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.87-3.97 м.д., в спектрах соединений (XXVI-XXXVII, XL) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.20-1.60 м.д. (Me) и квартета - 3.90-4.30 м.д. (CH₂). В ацетатах (VIII, XXVIII) сигналы протонов группы MeCO₂ проявляются в виде синглета области 2.32 м.д.

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ^1H аминалей (III-XL) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложнэфирных групп.

В ИК спектре (E)-4-метоксибензилиден(8-хинолил)амин (XLI) присутствует характеристическая полоса поглощения C=N в области 1620 см^{-1} , а в ЯМР ^1H спектре – характерный синглет протона HC=N в области 8.47 м.д. В УФ спектре азометина (XLI) присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 198 (48000), 254 (25000), 345 (10000).

1-Арил-N,N'-ди(8-хинолил)метандиамины (III-XL). Раствор 5 ммоль замещенного бензальдегида (I) и 10 ммоль 8-аминохинолина (II) в 50 мл абсолютного метанола кипятили 1.5-2 ч. [При синтезе диаминалей (XXXVI-XL),

на 5 ммоль соответствующего диальдегида брали 20 ммоль 8-аминохинолина (II)]. Горячий раствор фильтровали через бумажный фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 5°C. Кристаллические аминали отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе. Жидкие стекловидные аминали отделяли декантацией метанола, растворяли в абсолютном диэтиловом эфире, раствор фильтровали через бумажный фильтр, растворитель удаляли в вакууме.

(E)-4-Метоксибензильден(8-хинолил)амин (XLI). Раствор 5 ммоль 3-метокси-4-гидроксibenзальдегида (ванилина) и 5 ммоль 8-аминохинолина (II) в 50 мл смеси абсолютных метанола и диэтилового эфира (1:1) кипятили 30 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 5°C. Образовавшийся азометин (XLI) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством диэтилового эфира и сушили на воздухе.

Таблица 10.
Свойства 1-арил-N,N¹-ди(8-хинолил)метандиаминов (III-XL) и
(E)-4-метоксибензильден(8-хинолил)амин (XLI).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			C	H	N
III	93	-	80.12	5.48	14.47
IV	92	68-69	73.82	5.10	13.28
V	94	-	77.03	5.62	13.32
VI	94	-	74.10	5.35	12.93
VII	97	-	74.75	5.73	12.52
VIII	98	99-100	72.68	5.34	11.65
IX	96	143-144	73.09	5.65	11.32
X	97	123-124	73.58	5.87	11.02
XI	98	128-129	73.60	5.83	10.99
XII	95	120-121	73.94	6.13	10.63
XIII	92	-	74.01	6.10	10.88
XIV	93	72-73	74.79	6.80	9.96
XV	94	71-72	75.40	7.18	9.28
XVI	96	50-51	77.08	8.22	7.73
XVII	93	155-156	73.92	5.47	11.03
XVIII	95	67-68	76.41	5.89	9.45
XIX	98	121-122	75.66	5.16	10.24
XX ^a	96	81-82	66.84	4.16	9.07
XXI ^b	97	102-103	65.84	4.23	8.96
XXII	95	92-93	69.57	4.52	12.03
XXIII	98	191-192	76.48	6.34	9.17

XXIV	92	122-123	70.32	5.20	11.28
XXV	94	126-127	70.88	5.67	10.98
XXVI	93	121-122	74.67	5.72	12.35
XXVII	93	-	74.99	6.02	11.97
XXVIII	92	95-96	73.10	5.48	11.32
XXIX	94	142-143	73.43	5.80	11.02
XXX	93	128-129	73.58	6.18	10.86
XXXI	93	140-141	73.87	6.12	10.82
XXXII	94	106-107	74.19	6.29	10.33
XXXIII	93	-	74.12	6.35	10.34
XXXIV	98	121-122	76.00	5.68	9.75
XXXV	95	197-198	76.64	6.72	9.04
XXXVI	94	138-139	70.25	5.21	11.23
XXXVII	94	137-138	71.12	5.29	10.84
XXXVIII	96	118-119	80.38	5.19	14.65
XXXIX	95	81-82	72.85	5.24	11.76
XL	95	73-74	73.25	5.38	11.25
XLI	50	184-185	73.45	5.19	9.84

Продолжение таблицы 10.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
III	C ₂₅ H ₂₀ N ₄	79.76	5.35	14.88	361.7	376.5
IV	C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O ₂	73.51	4.94	13.72	387.6	408.5
V	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O	76.83	5.46	13.78	388.1	406.5
VI	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂	73.92	5.25	13.26	401.8	422.5
VII	C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₂	74.29	5.54	12.84	419.6	436.5
VIII	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₃	72.40	5.21	12.06	448.0	464.5
IX	C ₂₉ H ₂₆ N ₄ O ₃	72.79	5.48	11.71	462.3	478.5
X	C ₃₀ H ₂₈ N ₄ O ₃	73.15	5.73	11.37	473.4	492.6
XI	C ₃₀ H ₂₈ N ₄ O ₃	73.15	5.73	11.37	476.6	492.6
XII	C ₃₁ H ₃₀ N ₄ O ₃	73.50	5.97	11.06	488.2	506.6
XIII	C ₃₁ H ₃₀ N ₄ O ₃	73.50	5.97	11.06	484.7	506.6
XIV	C ₃₄ H ₃₆ N ₄ O ₃	74.43	6.61	10.21	532.7	548.7
XV	C ₃₆ H ₄₀ N ₄ O ₃	74.97	6.99	9.71	553.8	576.7
XVI	C ₄₄ H ₅₆ N ₄ O ₃	76.71	8.19	8.13	652.5	688.9

XVII	C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₃	73.45	5.34	11.42	472.9	490.6
XVIII	C ₃₆ H ₃₂ N ₄ O ₃	76.04	5.67	9.85	546.2	568.7
XIX	C ₃₃ H ₂₆ N ₄ O ₃	75.27	4.98	10.64	502.3	526.6
XX ^a	C ₃₃ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ O ₃	66.56	4.06	9.41	580.4	595.5
XXI ^b	C ₃₃ H ₂₅ BrN ₄ O ₃	65.46	4.16	9.25	581.6	605.5
XXII	C ₃₃ H ₂₅ N ₅ O ₅	69.34	4.41	12.25	566.2	571.6
XXIII	C ₃₇ H ₃₆ N ₄ O ₃	76.00	6.21	9.58	552.9	584.7
XXIV	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₄	69.99	5.03	11.66	453.4	480.5
XXV	C ₂₉ H ₂₆ N ₄ O ₄	70.43	5.30	11.33	472.5	494.5
XXVI	C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₂	74.29	5.54	12.84	425.4	436.5
XXVII	C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₂	74.65	5.82	12.44	431.0	450.5
XXVIII	C ₂₉ H ₂₆ N ₄ O ₃	72.79	5.48	11.71	453.7	478.5
XXIX	C ₃₀ H ₂₈ N ₄ O ₃	73.15	5.73	11.37	470.2	492.6
XXX	C ₃₁ H ₃₀ N ₄ O ₃	73.50	5.97	11.06	482.4	506.6
XXXI	C ₃₁ H ₃₀ N ₄ O ₃	73.50	5.97	11.06	480.3	506.6
XXXII	C ₃₂ H ₃₂ N ₄ O ₃	73.82	6.20	10.76	505.8	520.6
XXXIII	C ₃₂ H ₃₂ N ₄ O ₃	73.82	6.20	10.76	512.2	520.6
XXXIV	C ₃₅ H ₃₀ N ₄ O ₃	75.79	5.45	10.10	538.7	554.6
XXXV	C ₃₈ H ₃₈ N ₄ O ₃	76.23	6.40	9.36	582.4	598.7
XXXVI	C ₂₉ H ₂₆ N ₄ O ₄	70.43	5.30	11.33	478.3	494.5
XXXVII	C ₃₀ H ₂₈ N ₄ O ₄	70.85	5.55	11.02	486.5	508.6
XXXVIII	C ₅₀ H ₃₈ N ₈	79.98	5.10	14.92	731.3	750.9
XXXIX	C ₅₆ H ₄₆ N ₈ O ₆	72.56	5.00	12.09	901.6	927.0
XL	C ₅₈ H ₅₀ N ₈ O ₆	72.94	5.28	11.73	938.8	955.1
XLI	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73.37	5.07	10.07	265.4	278.3

Примечание. а) Найдено Cl, %: 11.67. Вычислено Cl, %: 11.91. б) Найдено Br, %: 12.87. Вычислено Br, %: 13.20.

Более подробно материалы подглавы 2.6. изложены в работе [58].

Глава 3.

Азометины на основе сложных эфиров ванилинового ряда

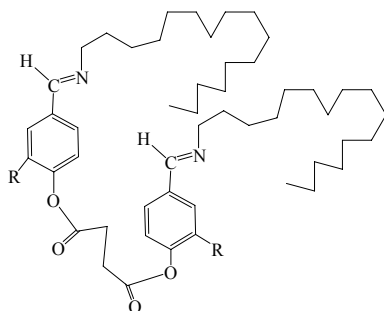
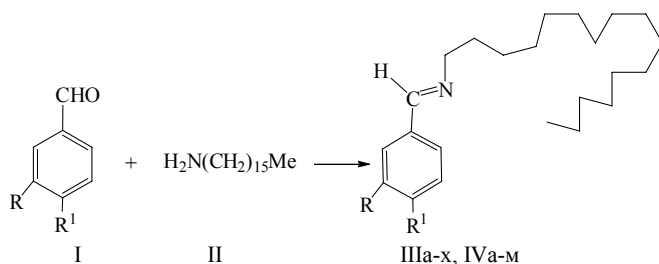
Органические соединения с кратной связью углерод-азот общей формулы $RR^1C=NR^2$ часто встречаются в научно-технической литературе под названием «основания Шиффа», «азометины», «имины», «альдимины» и «анилы». Впервые азометины были получены Шиффом (Schiff H.) в 1864 г. конденсацией альдегидов с ароматическими аминами. По физико-химическим свойствам шиффовых оснований накоплен обширный материал. К настоящему времени известно более 300 монографий, обзорных статей и учебников, посвященных химии азометинов [175, 194-197]. Основания Шиффа известны уже более 100 лет, но в последнее время стали объектом многочисленных исследований. Анализ научной литературы по химии шиффовых оснований показывает, что в последние годы четко обозначилась тенденция существенного возрастания интереса исследователей к проблемам синтеза, строения, химических превращений и практического применения шиффовых оснований в ряде отраслей народного хозяйства и техники.

Привлекает внимание быстрый рост числа вновь синтезируемых шиффовых оснований и их производных. Описано довольно много новых реакций и изомерных превращений соединений с кратной связью углерод-азот. Значительно возрос поток информации об использовании шиффовых оснований в органическом синтезе, химии полимеров, биохимических исследованиях, медицине и сельском хозяйстве. Обнаружен широкий спектр биологической активности многих представителей этого класса органических соединений.

Азометины обладают широким диапазоном биологической активности, на их основе разработаны эффективные антидепрессанты, антиконвульсанты, антимикробные, снотворные, психотропные, нематоцидные, противоопухолевые и другие медицинские препараты. Азометины (основания Шиффа) находят широкое применение в качестве биологически активных соединений, жидких кристаллов, красителей, люминофоров и других оптических материалов, стабилизаторов полимеров. На основе азометинов разработаны эффективные антидепрессанты, антиконвульсанты, антимикробные, снотворные, психотропные, нематоцидные, противовоспалительные, противоопухолевые и другие медицинские препараты. Благодаря наличию поляризованной гетеросвязи, азометины на основе ванилина и ванилаля являются ценными исходными синтонами для синтеза гетероциклических соединений, биологически активных и лекарственных препаратов, агентов для бор-нейторнозахватной терапии опухолевых заболеваний, получения наноматериалов [59-61].

3.1. Азометины – производные цетиламина

Длинноцепные ароматические азометины являются перспективными объектами для получения на их основе термовакuumно-напыленных нанопленок и пленок Ленгмюра-Блоджетт, необходимых для производства наноматериалов на их основе [120, 198]. Поэтому является актуальной разработка методики препаративного синтеза длинноцепных функционально замещенных ароматических азометинов, содержащих простые и сложноэфирные группы, карборановые фрагменты. Длинноцепные азометины (IIIa-ц, IVa-н) получали конденсацией функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с цетиламином (II) – доступным длинноцепным амином, применяемым в качестве флотационного агента в промышленности [199]. Конденсацию проводили в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. Были синтезированы длинноцепные функционально замещенные ароматические азометины, содержащие простые (IIIa-ц, IVa-н) и сложноэфирные группы (IIIa-ц, IVa-н), карборановые фрагменты (IIIa-ц, IVa-н) с препаративными выходами 87-94%.



IIIc, IVn

III, R = H, R¹ = MeO (a); R = MeO, R¹ = HO (б), MeO (в), MeC(O)O (г), EtC(O)O (д), PrC(O)O (е), Me₂CHC(O)O (ж), Me(CH₂)₆C(O)O (з), Me(CH₂)₈C(O)O (и), Me(CH₂)₁₆C(O)O (к), H₂C=C(Me)C(O)O (л), C₆H₅CH₂C(O)O (м), C₆H₅CH(Me)CH₂C(O)O (н), C₆H₅C(O)O (о), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O (п), 4-BrC₆H₄C(O)O (р), 3-O₂NC₆H₄C(O)O (с), MeOC(O)O (т), EtOC(O)O (у), o-

НСВ₁₀H₁₀C(O)O (ф), *м*-НСВ₁₀H₁₀C(O)O (х); R = MeO (ц); IV, R¹ = EtO, R¹ = HO (а), MeO (б), MeC(O)O (в), EtC(O)O (г), PrC(O)O (д), Me₂CHC(O)O (е), Me₂CHCH₂C(O)O (ж), 4-МеС₆Н₄C(O)O (з), MeOC(O)O (и), EtOC(O)O (к), *о*-НСВ₁₀H₁₀C(O)O (л), *м*-НСВ₁₀H₁₀C(O)O (м); R = EtO (н).

Полученные соединения (IIIа-ц, IVа-н) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные кристаллические низкоплавкие вещества. Азометины не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение азометинов (IIIа-ц, IVа-н) доказано данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, данными спектров ИК, УФ и ЯМР ¹H. Протоны азометиновой группы (HC=N) соединений (IIIа-ц, IVа-н) проявляются в виде синглета в области 8.16-8.25 м.д., что характерно для (*E*)-конфигурации азометинов [200].

(*E*)-3-Алкокси-4-гидроксид(алкокси, алканойлокси, ароилокси) бензильденгексадециламины (IIIа-х, IVа-м). Раствор 5 ммоль альдегида ванилинового ряда (I) и 5 ммоль цетиламина (II) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 20 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 5°C. Азометины (IIIа-х, IVа-м) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе.

(*E*)-3-Алкокси-4-сукцинилоксибензильденгексадециламины (IIIц, IVн). Раствор 5 ммоль сукцината ванилина или ваниляля (I) и 10 ммоль цетиламина (II) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 20 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 5°C. Азометины (IIIц, IVн) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе.

(*E*)-4-Метоксибензильденгексадециламин (IIIа). Выход 89%, т. пл. 30-31°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3075, 3040, 3004 CH_{аром.}; 2955, 2919, 2850 CH_{алиф.}; 1646 C=N; 1606, 1579, 1512 C=C_{аром.}; 1470 CH₂; 1305, 1255, 1164, 1029 CO; 860, 832, 820, 770, 722 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 209 (13000), 221 (12000), 254 (9000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.91 т (3H, Me), 1.10-2.05 м [28H, (CH₂)₁₄], 3.55 т (2H, CH₂N), 3.87 с (3H, MeO), 6.90-7.90 м (4H, CH_{аром.}), 8.17 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 80.47; H 11.62; N 3.74. *M* 350.1. C₂₄H₄₁NO. Вычислено, %: C 80.16; H 11.49; N 3.90. *M* 359.6.

(*E*)-4-Гидроксид-3-метоксибензильденгексадециламин (IIIб). Выход 88%, т. пл. 46-47°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3425 OH; 3070, 3060, 2998 CH_{аром.}; 2954, 2919, 2850 CH_{алиф.}; 1646 C=N; 1590, 1516, 1430 C=C_{аром.}; 1468 CH₂; 1285, 1230, 1029, 1029 CO; 870, 824, 780, 740, 721 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 208 (12000), 225 (9000), 267 (10000), 303 (7000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [28H, (CH₂)₁₄], 3.64 т (2H, CH₂N), 3.94 с (3H, MeO), 6.60 уш. с

(1H, OH), 6.98-7.50 м (3H, CH_{аром.}), 8.16 с (1H, CH=N). Найдено, %: С 77.04; Н 11.14; N 3.48. *М* 362.8. C₂₄H₄₁NO₂. Вычислено, %: С 76.75; Н 11.00; N 3.73. *М* 375.6.

(Е)-3,4-Диметоксибензилиденгексадециламин (IIIв). Выход 90%, т. пл. 48-49°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3004 CH_{аром.}; 2955, 2916, 2850 CH_{алиф.}; 1641 C=N; 1602, 1585, 1514, 1419 C=C_{аром.}; 1471 CH₂; 1265, 1239, 1163, 1137, 1022 CO; 872, 811, 740, 715 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (12000), 226 (11000), 268 (11000), 305 (7000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.91 т (3H, Me), 1.10-2.05 м [28H, (CH₂)₁₄], 3.64 т (2H, CH₂N), 3.92с (3H, 3-MeO), 3.95с (3H, 4-MeO), 6.90-7.45 м (3H, CH_{аром.}), 8.17 с (1H, CH=N). Найдено, %: С 77.29; Н 11.15; N 3.26. *М* 381.3. C₂₅H₄₃NO₂. Вычислено, %: С 77.07; Н 11.12; N 3.59. *М* 389.6.

(Е)-4-Ацетилокси-3-метоксибензилиденгексадециламин (IIIг). Выход 94%, т. пл. 47-48°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3068, 3013 CH_{аром.}; 2953, 2915, 2849 CH_{алиф.}; 1765 C=O; 1644 C=N; 1601, 1598, 1514, 1374 C=C_{аром.}; 1472 CH₂; 1289, 1268, 1222, 1164, 1112, 1033 CO; 860, 840, 785, 717 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (13000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [28H, (CH₂)₁₄], 2.32 с (3H, Me), 3.64 т (2H, CH₂N), 3.89 с (3H, MeO), 7.08-7.48 м (3H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: С 74.97; Н 10.44; N 3.01. *М* 408.6. C₂₆H₄₃NO₃. Вычислено, %: С 74.78; Н 10.38; N 3.35. *М* 417.6.

(Е)-3-Метокси-4-пропионилоксибензилиденгексадециламин (IIIд). Выход 92%, т. пл. 53-54°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3020 CH_{аром.}; 2956, 2915, 2849 CH_{алиф.}; 1765 C=O; 1645 C=N; 1594, 1514, 1417, 1380 C=C_{аром.}; 1470 CH₂; 1290, 1270, 1209, 1196, 1152, 1111, 1076, 1034 CO; 888, 860, 830, 804, 790, 719 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (14000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [31H, Me и (CH₂)₁₄], 2.54 к (2H, CH₂), 3.64 т (2H, CH₂N), 3.89 с (3H, MeO), 7.08-7.49 м (3H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: С 75.61; Н 10.58; N 2.98. *М* 419.5. C₂₇H₄₅NO₃. Вычислено, %: С 75.13; Н 10.51; N 3.24. *М* 431.7.

(Е)-4-Бутирилокси-3-метоксибензилиденгексадециламин (IIIе). Выход 91%, т. пл. 36-37°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3010 CH_{аром.}; 2956, 2915, 2849 CH_{алиф.}; 1763 C=O; 1644 C=N; 1596, 1514, 1416, 1385 C=C_{аром.}; 1472 CH₂; 1290, 1268, 1207, 1150, 1032 CO; 872, 840, 785, 754, 716 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 209 (13000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.91 т (3H, Me), 1.05-2.08 м [33H, Me, CH₂ и (CH₂)₁₄], 2.55 т (2H, CH₂), 3.64 т (2H, CH₂N), 3.88 с (3H, MeO), 7.04-7.52 м (3H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: С 75.92; Н 10.76; N 2.81. *М* 436.2. C₂₈H₄₇NO₃. Вычислено, %: С 75.46; Н 10.63; N 3.14. *М* 445.7.

(Е)-4-Изобутирилокси-3-метоксибензилиденгексадециламин (IIIж). Выход 90%, т. пл. 30-31°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3012 CH_{аром.}; 2970, 2920, 2850 CH_{алиф.}; 1764 C=O; 1647 C=N; 1600, 1510, 1418, 1385 C=C_{аром.}; 1468 CH₂; 1270, 1200, 1180, 1160, 1124, 1035 CO; 866, 821, 780, 752, 721 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$,

нм (ε): 209 (13000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.24-1.94 м [34H, Me₂C и (CH₂)₁₄], 2.83 м (1H, CH), 3.60 т (2H, CH₂N), 3.88 с (3H, MeO), 7.04-7.50 м (3H, CH_{аром.}), 8.21 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 75.99; H 10.70; N 2.84. *M* 432.6. C₂₈H₄₇NO₃. Вычислено, %: C 75.46; H 10.63; N 3.14. *M* 445.7.

(E)-4-Каприлонокси-3-метоксibenзилиденгексадециламин (ШЗ).

Выход 93%, т. пл. 33-34°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3080, 3011 CH_{аром.}; 2955, 2916, 2850 CH_{алиф.}; 1762 C=O; 1647 C=N; 1598, 1514, 1417, 1380 C=C_{аром.}; 1472 CH₂; 1290, 1200, 1190, 1159, 1112, 1033 CO; 865, 830, 780, 720 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 208 (13000), 220 (13000), 253 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 0.92 т (6H, 2Me), 1.12-1.90 м [38H, (CH₂)₅ и (CH₂)₁₄], 2.62 т (2H, CH₂), 3.64 т (2H, CH₂N), 3.89 с (3H, MeO), 7.07-7.50 м (3H, CH_{аром.}), 8.21 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 76.90; H 11.14; N 2.50. *M* 491.0. C₃₂H₅₅NO₃. Вычислено, %: C 76.60; H 11.05; N 2.79. *M* 501.8.

(E)-4-Капринонокси-3-метоксibenзилиденгексадециламин (Ши).

Выход 92%, т. пл. 45-46°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3075, 3011 CH_{аром.}; 2955, 2916, 2850 CH_{алиф.}; 1761 C=O; 1641 C=N; 1595, 1540, 1514, 1419, 1379 C=C_{аром.}; 1472 CH₂; 1290, 1270, 1204, 1195, 1158, 1113, 1032 CO; 860, 830, 780, 718 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 209 (12000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 0.92 т (6H, 2Me), 1.10-1.94 м [42H, (CH₂)₇ и (CH₂)₁₄], 2.61 т (2H, CH₂), 3.64 т (2H, CH₂N), 3.89 с (3H, MeO), 7.08-7.50 м (3H, CH_{аром.}), 8.21 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 77.38; H 11.37; N 2.88. *M* 506.5. C₃₄H₅₉NO₃. Вычислено, %: C 77.07; H 11.22; N 2.64. *M* 529.8.

(E)-3-Метокси-4-стеароноксibenзилиденгексадециламин (Шк).

Выход 89%, т. пл. 42-43°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3080, 3011 CH_{аром.}; 2955, 2917, 2850 CH_{алиф.}; 1751 C=O; 1647 C=N; 1600, 1510, 1516, 1380 C=C_{аром.}; 1471 CH₂; 1294, 1274, 1195, 1160, 1143, 1112, 1032 CO; 870, 830, 780, 718 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 209 (12000), 220 (12000), 254 (8000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 0.92 т (6H, 2Me), 1.10-1.96 м [58H, (CH₂)₁₅ и (CH₂)₁₄], 2.62 т (2H, CH₂), 3.65 т (2H, CH₂N), 3.89 с (3H, MeO), 7.08-7.54 м (3H, CH_{аром.}), 8.20 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 78.93; H 11.96; N 1.80. *M* 622.3. C₄₂H₇₅NO₃. Вычислено, %: C 78.57; H 11.77; N 2.18. *M* 642.1.

(E)-4-Метакрилонокси-3-метоксibenзилиденгексадециламин (Шл).

Выход 88%, т. пл. 36-37°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3075, 3012 CH_{аром.}; 2960, 2915, 2850 CH_{алиф.}; 1742 C=O; 1645 C=N; 1600, 1590, 1514, 1417, 1385 C=C_{аром.}; 1474 CH₂; 1292, 1265, 1210, 1165, 1132 CO; 875, 860, 825, 786, 716 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 207 (16000), 220 (16000), 255 (11000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 0.90 т (3H, Me), 1.15-1.90 м [28H, (CH₂)₁₄], 2.00 с (3H, Me), 3.63 т (2H, CH₂N), 3.88 с (3H, MeO), 5.75 м (1H, =CH), 6.40 м (1H, =CH), 7.10-7.50 м (3H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 76.13; H 10.41; N 3.00. *M* 425.4. C₂₈H₄₅NO₃. Вычислено, %: C 75.80; H 10.22; N 3.16. *M* 443.7.

(Е)-3-Метокси-4-фенилацетилоксибензилиденгексадециламин (Шм).

Выход 89%, т. пл. 33-34°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3070, 3034, 3006 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2954, 2918, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1764 C=O; 1634 C=N; 1600, 1557, 1510, 1496, 1432, 1418, 1380 C=C_{аром.}; 1468, 1455 CH_2 ; 1278, 1235, 1200, 1160, 1120, 1074, 1030 CO; 878, 840, 830, 750, 718, 695 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 210 (20000), 220 (14000), 256 (10000), 302 (5000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.17-1.90 м [28H, (CH₂)₁₄], 3.65 т (2H, CH₂N), 3.82 с (2H, CH₂), 3.90 с (3H, MeO), 7.00-7.54 м (8H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 78.08; H 9.76; N 2.58. *M* 472.0. C₃₂H₄₇NO₃. Вычислено, %: C 77.85; H 9.59; N 2.84. *M* 493.7.

(Е)-3-Метокси-4-(3-фенилбутирилокси)бензилиденгексадециламин

(Шп). Выход 91%, т. пл. 35-36°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3080, 3070, 3040, 3025, 3003 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2956, 2918, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1758 C=O; 1646 C=N; 1600, 1505, 1416, 1383 C=C_{аром.}; 1468, 1454 CH_2 ; 1270, 1240, 1198, 1152, 1122, 1080, 1038 CO; 870, 840, 765, 748, 719, 700 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 210 (20000), 220 (14000), 255 (9000), 302 (5000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.18-1.90 м [28H, (CH₂)₁₄], 1.42 д (3H, Me), 2.88 м (2H, CH₂), 3.42 м (1H, CH), 3.66 т (2H, CH₂N), 3.90 с (3H, MeO), 7.04-7.54 м (8H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 78.85; H 9.95; N 2.44. *M* 508.5. C₃₄H₅₁NO₃. Вычислено, %: C 78.27; H 9.85; N 2.68. *M* 521.8.

(Е)-4-Бензоилокси-3-метоксибензилиденгексадециламин (Шю).

Выход 90%, т. пл. 34-35°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3078, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2954, 2918, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1756 C=O; 1647 C=N; 1600, 1591, 1510, 1437, 1417, 1380 C=C_{аром.}; 1469 CH_2 ; 1290, 1273, 1243, 1198, 1160, 1112, 1094, 1032 CO; 870, 815, 785, 744, 720, 706, 680 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 207 (33000), 220 (20000), 254 (16000), 296 (6000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.15-1.90 м [28H, (CH₂)₁₄], 3.64 т (2H, CH₂N), 3.95 с (3H, MeO), 7.10-8.20 м (8H, CH_{аром.}), 8.25 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 78.01; H 9.72; N 2.53. *M* 465.1. C₃₁H₄₅NO₃. Вычислено, %: C 77.62; H 9.45; N 2.92. *M* 479.7.

(Е)-4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксибензилиденгексадециламин

(Шп). Выход 94%, т. пл. 40-41°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3100, 3085, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2960, 2918, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1755 C=O; 1648 C=N; 1600, 1586, 1558, 1508, 1417, 1376 C=C_{аром.}; 1468 CH_2 ; 1275, 1238, 1198, 1160, 1148, 1112, 1087, 1032 CO; 870, 830, 804, 785, 760, 720, 680 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 210 (40000), 223 (30000), 254 (17000), 300 (6000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.18-2.00 м [28H, (CH₂)₁₄], 3.65 т (2H, CH₂N), 3.90 с (3H, MeO), 7.10-8.50 м (6H, CH_{аром.}), 8.25 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 68.04; H 8.06; Cl 12.50; N 2.19. *M* 426.8. C₃₁H₄₃Cl₂NO₃. Вычислено, %: C 67.87; H 7.90; Cl 12.93; N 2.55. *M* 548.6.

(Е)-4-(4-Бромбензоилокси)-3-метоксибензилиденгексадециламин

(Шп). Выход 93%, т. пл. 44-45°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3100, 3080, 3005 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2955, 2918, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1744 C=O; 1648 C=N; 1630, 1592, 1536, 1506, 1484, 1468, 1416, 1398, 1378 C=C_{аром.}; 1468 CH_2 ; 1274, 1260, 1205, 1160, 1120, 1072, 1034, 1012 CO; 875, 848, 814, 748, 720, 684 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 207 (38000), 221

(28000), 256 (24000), 300 (7000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.20-1.98 м [28H, $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.65 т (2H, CH_2N), 3.89 с (3H, MeO), 7.20-8.25 м (7H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.25 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 66.89; H 8.08; Br 13.87; N 2.14. M 542.3. $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{BrNO}_3$. Вычислено, %: C 66.66; H 7.94; Br 14.30; N 2.51. M 558.6.

(Е)-3-Метокси-4-(3-нитробензоилокси)бензилиденгексадециламин

(IIIe). Выход 90%, т. пл. 55-56°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3094, 3080, 3060, 3002 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2954, 2920, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1750 $\text{C}=\text{O}$; 1647 $\text{C}=\text{N}$; 1634, 1620, 1600, 1505, 1417, 1380 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1536, 1348 NO_2 ; 1467 CH_2 ; 1295, 1275, 1256, 1197, 1160, 1122, 1060, 1032 CO ; 870, 830, 815, 765, 750, 716 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (36000), 220 (37000), 258 (18000), 302 (7000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.16-1.96 м [28H, $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.65 т (2H, CH_2N), 3.91 с (3H, MeO), 7.18-8.44 м (7H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.25 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 71.28; H 8.66; N 5.11. M 513.2. $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.96; H 8.45; N 5.34. M 524.7.

(Е)-4-Метилкарбонатоокси-3-метоксибензилиденгексадециламин

(IIIг). Выход 91%, т. пл. 44-45°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3068, 3010 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2955, 2915, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1764 $\text{C}=\text{O}$; 1644 $\text{C}=\text{N}$; 1600, 1598, 1515, 1374 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1472 CH_2 ; 1290, 1270, 1225, 1165, 1112, 1032 CO ; 860, 840, 785, 718 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (12000), 220 (13000), 255 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [28H, $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.64 т (2H, CH_2N), 3.89 (3H, 3-MeO), 3.96 с (3H, 4-MeOC(O)O), 7.06-7.48 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.22 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 72.38; H 10.12; N 2.89. M 419.7. $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 72.02; H 9.99; N 3.23. M 433.6.

(Е)-3-Метокси-4-этилкарбонатооксибензилиденгексадециламин

(IIIу). Выход 90%, т. пл. 43-44°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3010 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2956, 2915, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1765 $\text{C}=\text{O}$; 1644 $\text{C}=\text{N}$; 1601, 1598, 1515, 1374 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1472 CH_2 ; 1290, 1272, 1225, 1165, 1112, 1032 CO ; 860, 840, 785, 718 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (13000), 220 (13000), 255 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [31H, Me и $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.64 т (2H, CH_2N), 3.89 (3H, MeO), 4.18 к (2H, CH_2), 7.08-7.48 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.22 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 72.56; H 10.31; N 2.80. M 432.6. $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 72.44; H 10.13; N 3.13. M 447.7.

(Е)-4-(о-Карборан-С-метаноилокси)-3-

метоксибензилиденгексадециламин (IIIф). Выход 88%, т. пл. 40-41°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3066, 3020 $\text{CH}_{\text{аром.}}$ и $\text{CH}_{\text{карб.}}$; 2956, 2915, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 2610, 2580 BH ; 1770 $\text{C}=\text{O}$; 1646 $\text{C}=\text{N}$; 1594, 1515, 1417, 1380 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1470 CH_2 ; 1290, 1270, 1210, 1196, 1152, 1112, 1076, 1034 CO ; 888, 860, 830, 804, 790, 719 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (14000), 220 (13000), 254 (10000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.06-2.00 м [28H, $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.64 т (2H, CH_2N), 3.89 с (3H, MeO), 4.10 уш.с (1H, $\text{CH}_{\text{карб.}}$), 7.02-7.58 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.23 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 59.90; H 9.65; B 19.28; N 2.14. M 524.9. $\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{BNO}_3$. Вычислено, %: C 59.41; H 9.42; B 19.81; N 2.57. M 545.8.

(E)-4-(м-Карборан-С-метаноилокси)-3-метоксибензилиденгексадециламин (IIIх). Выход 89%, т. пл. 39-40°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3095, 3062, 3020 CH_{аром.} и CH_{карб.}; 2956, 2914, 2850 CH_{алиф.}; 2605 BH; 1750 C=O; 1646 C=N; 1594, 1514, 1417, 1380 C=C_{аром.}; 1471 CH₂; 1290, 1270, 1212, 1196, 1152, 1113, 1076, 1033 CO; 886, 860, 830, 804, 790, 718 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 207 (14000), 220 (13000), 254 (10000), 300 (400). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.06-2.00 м [28H, (CH₂)₁₄], 3.04 уш.с (1H, CH_{карб.}), 3.64 т (2H, CH₂N), 3.89 с (3H, MeO), 7.02-7.56 м (3H, CH_{аром.}), 8.23 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 59.62; H 9.51; B 19.60; N 2.41. M 532.6. C₂₇H₅₁B₁₀NO₃. Вычислено, %: C 59.41; H 9.42; B 19.81; N 2.57. M 545.8.

(E,E)-бис[4-(Гексадецил)иминометил-3-метоксифенил]сукцинат (IIIц). Выход 93%, т. пл. 67-68°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3070, 3006 CH_{аром.}; 2956, 2918, 2850 CH_{алиф.}; 1760 C=O; 1640 C=N; 1600, 1540, 1512, 1420, 1378 C=C_{аром.}; 1468 CH₂; 1290, 1272, 1205, 1150, 1124, 1028 CO; 870, 830, 785, 720 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 208 (26000), 220 (25000), 255 (17000), 300 (9000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.92 т (6H, 2Me), 1.10-2.00 м [56H, 2(CH₂)₁₄], 3.04 с [4H, (CH₂)₂], 3.64 т (4H, 2CH₂N), 3.89 с (6H, 2MeO), 7.08-7.50 м (6H, CH_{аром.}), 8.22 с (2H, 2CH=N). Найдено, %: C 75.13; H 10.14; N 3.08. M 814.0. C₅₂H₈₄N₂O₆. Вычислено, %: C 74.96; H 10.16; N 3.36. M 833.2.

(E)-4-Гидрокси-3-этоксibenзилиденгексадециламин (IVa). Выход 87%, т. пл. 48-49°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3424 OH; 3070, 3035, 3000 CH_{аром.}; 2960, 2918, 2850 CH_{алиф.}; 1643 C=N; 1588, 1514, 1428, 1355 C=C_{аром.}; 1472 CH₂; 1284, 1235, 1194, 1170, 1128, 1044 CO; 870, 824, 760, 720 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 208 (10000), 224 (10000), 268 (10000), 302 (6000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [31H, Me и (CH₂)₁₄], 3.64 т (2H, CH₂N), 4.10 к (2H, CH₂O), 6.70 уш.с (1H, OH), 6.98-7.48 м (3H, CH_{аром.}), 8.16 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 77.32; H 11.25; N 3.26. M 368.4. C₂₅H₄₃NO₂. Вычислено, %: C 77.07; H 11.12; N 3.59. M 389.6.

(E)-4-Метокси-3-этоксibenзилиденгексадециламин (IVб). Выход 92%, т. пл. 37-38°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3004 CH_{аром.}; 2954, 2916, 2850 CH_{алиф.}; 1641 C=N; 1602, 1585, 1514, 1420 C=C_{аром.}; 1471 CH₂; 1265, 1240, 1163, 1137, 1022 CO; 872, 811, 740, 718 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 207 (12000), 225 (11000), 268 (11000), 305 (7000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.05 м [31H, Me и (CH₂)₁₄], 3.64 т (2H, CH₂N), 3.94 с (3H, MeO), 4.26 к (2H, CH₂O), 6.90-7.44 м (3H, CH_{аром.}), 8.17 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 77.52; H 11.35; N 3.20. M 390.8. C₂₆H₄₅NO₂. Вычислено, %: C 77.37; H 11.24; N 3.47. M 403.6.

(E)-4-Ацетилокси-3-этоксibenзилиденгексадециламин (IVв). Выход 92%, т. пл. 45-46°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3016 CH_{аром.}; 2958, 2918, 2850 CH_{алиф.}; 1766 C=O; 1645 C=N; 1590, 1512, 1434, 1370 C=C_{аром.}; 1468 CH₂; 1286, 1240, 1220, 1194, 1170, 1124, 1040 CO; 865, 830, 760, 740, 720 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 208 (12000), 220 (13000), 255 (9000), 301 (4000). Спектр ЯМР ¹H, δ,

м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [31H, Me и (CH₂)₁₄], 2.32 с (3H, Me), 3.63 т (2H, CH₂N), 4.12 к (2H, CH₂O), 7.08-7.44 м (3H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 75.47; H 10.62; N 2.90. *M* 421.4. C₂₇H₄₅NO₃. Вычислено, %: C 75.13; H 10.51; N 3.24. *M* 431.7.

(E)-4-Пропионилокси-3-этоксibenзилиденгексадециламин (IVг). Выход 90%, т. пл. 48-49°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3056, 3015 CH_{аром.}; 2958, 2918, 2850 CH_{алиф.}; 1766 C=O; 1646 C=N; 1600, 1594, 1512, 1430, 1380, 1354 C=C_{аром.}; 1468 CH₂; 1284, 1272, 1196, 1164, 1146, 1120, 1080, 1040 CO; 890, 840, 802, 760, 740, 720 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (13000), 220 (14000), 254 (9000), 300 (4000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [34H, 2Me и (CH₂)₁₄], 2.55 к (2H, CH₂), 3.62 т (2H, CH₂N), 4.12 к (2H, CH₂O), 7.06-7.50 м (3H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 75.67; H 10.74; N 2.84. *M* 432.9. C₂₈H₄₇NO₃. Вычислено, %: C 75.46; H 10.63; N 3.14. *M* 445.7.

(E)-4-Бутирилокси-3-этоксibenзилиденгексадециламин (IVд). Выход 89%, т. пл. 38-39°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3012 CH_{аром.}; 2960, 2915, 2850 CH_{алиф.}; 1767 C=O; 1646 C=N; 1600, 1590, 1513, 1431, 1412, 1380 C=C_{аром.}; 1470 CH₂; 1290, 1266, 1154, 1118, 1042 CO; 870, 840, 785, 754, 715 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (12000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (4000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.06-2.08 м [36H, 2Me, CH₂ и (CH₂)₁₄], 2.54 к (2H, CH₂), 3.63 т (2H, CH₂N), 4.12 к (2H, CH₂O), 7.06-7.54 м (3H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 75.95; H 10.86; N 2.69. *M* 444.3. C₂₉H₄₉NO₃. Вычислено, %: C 75.77; H 10.74; N 3.05. *M* 459.7.

(E)-4-Изобутирилокси-3-этоксibenзилиденгексадециламин (IVе). Выход 90%, т. пл. 35-36°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3010 CH_{аром.}; 2960, 2918, 2850 CH_{алиф.}; 1764 C=O; 1647 C=N; 1600, 1590, 1510, 1432, 1395, 1380 C=C_{аром.}; 1469 CH₂; 1290, 1270, 1205, 1154, 1182, 1167, 1122, 1096, 1044 CO; 865, 820, 790, 770, 740, 721 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (13000), 220 (13000), 255 (9000), 300 (4000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.14-1.90 м [37H, Me, Me₂C и (CH₂)₁₄], 2.80 м (1H, CH), 3.62 т (2H, CH₂N), 4.12 к (2H, CH₂O), 7.02-7.50 м (3H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 75.98; H 10.89; N 2.87. *M* 448.7. C₂₉H₄₉NO₃. Вычислено, %: C 75.77; H 10.74; N 3.05. *M* 459.7.

(E)-4-Изовалерилокси-3-этоксibenзилиденгексадециламин (IVж). Выход 93%, т. пл. 32-33°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3040, 3016 CH_{аром.}; 2958, 2918, 2851 CH_{алиф.}; 1764 CH_{алиф.}; 1648 C=N; 1600, 1595, 1510, 1431, 1395, 1380 C=C_{аром.}; 1468 CH₂; 1289, 1272, 1195, 1164, 1120, 1043 CO; 870, 825, 795, 760, 740, 721 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (12000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (4000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.08 д (6H, Me₂C), 1.12-2.82 м [34H, Me, CH, CH₂ и (CH₂)₁₄], 3.62 т (2H, CH₂N), 4.12 к (2H, CH₂O), 7.02-7.46 м (3H, CH_{аром.}), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 76.27; H 10.92; N 2.60. *M* 458.2. C₃₀H₅₁NO₃. Вычислено, %: C 76.06; H 10.85; N 2.96. *M* 473.7.

(E)-4-(4-Метилбензоилокси)-3-метоксибензилиденгексадециламин

(IVз). Выход 94%, т. пл. 32-33°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3080, 3040, 3005 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2958, 2918, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1741 C=O ; 1647 C=N ; 1612, 1602, 1510, 1431, 1394, 1380 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1468 CH_2 ; 1272, 1201, 1178, 1166, 1119, 1068, 1042, 1020 CO ; 874, 840, 806, 788, 764, 746, 720 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (35000), 221 (20000), 254 (24000), 300 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.16-1.92 м [31H, Me и $(\text{CH}_2)_{14}$], 2.45 с (3H, Me), 3.63 т (2H, CH_2N), 4.12 к (2H, CH_2O), 7.08-8.14 м (7H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 78.25; H 7.74; N 2.38. *M* 500.1. $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 78.06; H 9.73; N 2.76. *M* 507.8.

(E)-4-Метилкарбонатоокси-3-этоксibenзилиденгексадециламин (IVи).

Выход 90%, т. пл. 40-41°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3010 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2955, 2915, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1764 C=O ; 1644 C=N ; 1600, 1598, 1515, 1374 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1472 CH_2 ; 1290, 1271, 1225, 1165, 1112, 1032 CO ; 860, 840, 785, 719 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (13000), 220 (13000), 255 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [31H, Me и $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.64 т (2H, CH_2N), 3.95 с (3H, MeO), 4.12 к (2H, CH_2), 7.08-7.50 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 72.64; H 10.16; N 2.83. *M* 436.5. $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 72.44; H 10.13; N 3.13. *M* 447.7.

(E)-4-Этилкарбонатоокси-3-этоксibenзилиденгексадециламин (IVк).

Выход 91%, т. пл. 44-45°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3010 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2956, 2915, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1765 C=O ; 1644 C=N ; 1600, 1597, 1515, 1374 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1471 CH_2 ; 1290, 1271, 1224, 1165, 1112, 1032 CO ; 860, 840, 784, 719 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (12000), 220 (13000), 255 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [34, 2Me и $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.64 т (2H, CH_2N), 3.90-4.20 м (4H, 2CH_2), 7.08-7.52 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.22 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 73.12; H 10.38; N 2.74. *M* 449.4. $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 72.84; H 10.26; N 3.03. *M* 461.7.

(E)-4-(*o*-Карборан-С-метаноилокси)-3-

этоксibenзилиденгексадециламин (IVл). Выход 87%, т. пл. 30-31°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3067, 3020 $\text{CH}_{\text{аром.}}$ и $\text{CH}_{\text{карб.}}$; 2954, 2915, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 2611, 2580 BH; 1770 C=O ; 1646 C=N ; 1594, 1514, 1417, 1380 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1471 CH_2 ; 1290, 1270, 1210, 1196, 1151, 1112, 1076, 1032 CO ; 888, 860, 831, 804, 790, 718 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (14000), 220 (13000), 254 (10000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.06-2.00 м [31H, Me и $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.64 т (2H, CH_2N), 4.08 уш.с (1H, $\text{CH}_{\text{карб.}}$), 4.12 к (2H, CH_2O), 7.02-7.54 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.23 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 60.31; H 9.87; B 19.10; N 2.18. *M* 542.7. $\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{B}_{10}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 60.07; H 9.54; B 19.31; N 2.50. *M* 559.8.

(E)-4-(*m*-Карборан-С-метаноилокси)-3-

этоксibenзилиденгексадециламин (IVм). Выход 89%, т. пл. 30-31°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3066, 3020 $\text{CH}_{\text{аром.}}$ и $\text{CH}_{\text{карб.}}$; 2955, 2915, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 2605 BH; 1750 C=O ; 1646 C=N ; 1594, 1514, 1417, 1380 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1472 CH_2 ; 1290, 1270, 1212, 1196, 1151, 1113, 1076, 1032 CO ; 886, 860, 830, 805, 790, 718 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ

спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (14000), 220 (13000), 255 (10000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.06-2.02 м [31H, Me и $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.04 уш.с (1H, $\text{CH}_{\text{карб.}}$), 3.64 т (2H, CH_2N), 4.12 к (2H, CH_2O), 7.02-7.56 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.23 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 60.24; H 10.10; B 19.08; N 2.35. M 547.2. $\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{B}_{10}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 60.07; H 9.54; B 19.31; N 2.50. M 559.8.

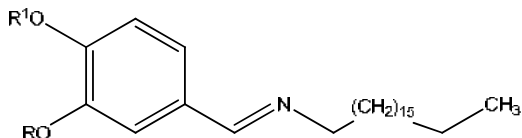
(*E,E*)-бис[4-(Гексадецил)иминометил-3-этоксифенил]сукцинат (IVн).

Выход 91%, т. пл. 60-61°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3058, 3010 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2955, 2918, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1763 $\text{C}=\text{O}$; 1646 $\text{C}=\text{N}$; 1600, 1594, 1548, 1510, 1431, 1394, 1380 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1470 CH_2 ; 1287, 1273, 1201, 1166, 1120, 1041 CO ; 870, 834, 801, 760, 740, 721 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (25000), 220 (25000), 255 (19000), 300 (8000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (6H, Me), 1.12-1.96 [62H, 2Me и $2(\text{CH}_2)_{14}$], 3.03 с [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.63 т (4H, $2\text{CH}_2\text{N}$), 4.12 к (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 7.10-7.45 м (6H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.22 с (2H, $2\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 75.46; H 10.38; N 3.02. M 843.5. $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 75.30; H 10.32; N 3.25. M 861.3.

Более подробно материалы подглавы 3.1. изложены в работе [62].

3.2. Азотины – производные октадециламина

Введение длинноцепных липофильных фрагментов в биологически активные молекулы увеличивает их способность проникать через биологические мембраны и усиливает их активность [113, 201-204].



R = Me; $\text{R}^1 = \text{H}$ (I), $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ (II), $\text{C}(\text{O})\text{Et}$ (III), $\text{C}(\text{O})\text{Pr}$ (IV), $\text{C}(\text{O})\text{Pr-}i$ (V), $\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_6\text{Me}$ (VI), $\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_8\text{Me}$ (VII), $\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_{16}\text{Me}$ (VIII), $\text{C}(\text{O})\text{CMe}=\text{CH}_2$ (IX), $\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{Me-}i$ (X), $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (XI), $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHMeC}_6\text{H}_5$ (XII), $\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}4$ (XIII), $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (XIV), $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}4$ (XV), $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}4$ (XVI), $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-}2,4$ (XVII), $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}4$ (XVIII), $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}3$ (XIX), $\frac{1}{2}[(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})]$ (XX); R = Et; $\text{R}^1 = \text{H}$ (XXI), $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ (XXII), $\text{C}(\text{O})\text{Et}$ (XXIII), $\text{C}(\text{O})\text{Pr}$ (XXIV), $\text{C}(\text{O})\text{Pr-}i$ (XXV), $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHMe}_2$ (XXVI), $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (XXVII), $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}4$ (XXVIII), $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}2$ (XXIX), $\frac{1}{2}[(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})]$ (XXX).

Таблица 11.

Свойства азометинов на основе октадециламина (I-XXX).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			С	Н	N
I	91	60-61	77.69	11.32	3.40
II	92	66-67	75.80	10.74	2.94
III	91	57-58	76.05	10.91	2.90
IV	92	45-46	76.18	10.97	2.76
V	90	38-39	76.20	11.00	2.70
VI	94	47-48	77.34	11.32	2.51
VII	94	44-45	77.73	11.52	2.32
VIII	93	51-52	79.04	12.01	1.92
IX	94	52-53	76.52	10.58	2.91
X	90	33-34	79.40	11.75	1.93
XI	92	53-54	78.43	10.02	2.55
XII	92	57-58	78.81	10.18	2.32
XIII	95	55-56	76.69	9.97	2.30
XIV	91	43-44	78.22	9.85	2.60
XV	92	47-48	78.44	9,96	2.45
XVI ^a	93	52-53	73.35	9.11	2.36
XVII ^б	90	46-47	68.90	8.32	2.24
XVIII ^б	94	47-48	67.78	8.34	2.11
XIX	92	61-62	87.73	10.76	6.00
XX	93	73-74	75.92	10.64	2.97
XXI	93	71-72	77.83	11.50	3.08
XXII	90	56-57	76.13	10.95	2.93
XXIII	90	46-47	76.14	10.92	2.70
XXIV	89	45-46	76.60	11.07	2.67
XXV	91	36-37	76.52	10,96	2.80
XXVI	90	42-43	76.83	11.20	2.64
XXVII	93	37-38	78.49	10.11	2.43
XXVIII	93	32-33	78.65	10.14	2.46
XXIX ^г	92	43-44	73.73	9.19	2.35
XXX	94	53-54	76.19	10.67	2,87

Продолжение таблицы 11.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислен о
I	C ₂₆ H ₄₅ NO ₂	77.37	11.24	3.47	387.1	403.6
II	C ₂₈ H ₄₇ NO ₃	75.46	10.63	3.14	439.4	445.7
III	C ₂₉ H ₄₉ NO ₃	75.77	10.74	3.05	450.3	459.7
IV	C ₃₀ H ₅₁ NO ₃	76.06	10.85	2.96	466.0	473.7
V	C ₃₀ H ₅₁ NO ₃	76.06	10.85	2.96	465.2	473.7
VI	C ₃₄ H ₅₉ NO ₃	77.07	11.22	2.64	508.9	529.8
VII	C ₃₆ H ₆₃ NO ₃	77.50	11.38	2.51	543.7	557.9
VIII	C ₄₄ H ₇₉ NO ₃	78.86	11.88	2.09	653.6	670.1
IX	C ₃₀ H ₄₉ NO ₃	76.39	10.47	2.97	463.5	471.7
X	C ₄₄ H ₇₇ NO ₃	79.10	11.62	2.10	643.6	668.1
XI	C ₃₄ H ₅₁ NO ₃	78.27	9.85	2.68	509.4	521.8
XII	C ₃₆ H ₅₅ NO ₃	78.64	10.08	2.55	530.8	549.8
XIII	C ₃₆ H ₅₅ NO ₃	76.42	9.80	2.48	556.1	565.8
XIV	C ₃₃ H ₄₉ NO ₃	78.06	9.73	2.76	498.4	507.8
XV	C ₃₄ H ₅₁ NO ₃	78.27	9.85	2.68	513.9	521.8
XVI ^a	C ₃₃ H ₄₈ NCIO ₃	73.10	8.92	2.58	530.2	542.2
XVII ^б	C ₃₃ H ₄₇ NCI ₂ O ₃	68.74	8.21	2.43	562.3	576.6
XVIII ^в	C ₃₃ H ₄₈ NBrO ₃	67.57	8.25	2.39	570.5	586.6
XIX	C ₃₃ H ₄₈ N ₂ O ₅	87.55	10.69	6.19	438.7	452.8
XX	C ₅₆ H ₉₂ N ₂ O ₆	75.63	10.43	3.15	870.1	889.4
XXI	C ₂₇ H ₄₇ NO ₂	77.64	11.34	3.35	402.8	417.7
XXII	C ₂₉ H ₄₉ NO ₃	75.77	10.74	3.05	452.2	459.7
XXIII	C ₃₀ H ₅₁ NO ₃	76.06	10.85	2.96	462.4	473.7
XXIV	C ₃₁ H ₅₃ NO ₃	76.34	10.95	2.87	464.6	487.8
XXV	C ₃₁ H ₅₃ NO ₃	76.34	10.95	2.87	476.3	487.8
XXVI	C ₃₂ H ₅₅ NO ₃	76.60	11.05	2.79	488.5	501.8
XXVII	C ₃₄ H ₅₁ NO ₃	78.27	9.85	2.68	513.7	521.8
XXVIII	C ₃₅ H ₅₃ NO ₃	78.46	9.97	2.61	520.8	535.8
XXIX ^г	C ₃₄ H ₅₀ NCIO ₃	73.42	9.06	2.52	541.9	556.2
XXX	C ₅₈ H ₉₆ N ₂ O ₆	75.94	10.55	3.05	903.5	917.4

Примечание. а) Найдено Cl, %: 6.31. Вычислено Cl, %: 6.54. б) Найдено Cl, %, 12.04. Вычислено Cl, %: 12.30. в) Найдено Br, %: 13.40. Вычислено Br, %: 13.62. г) Найдено Cl, %: 6.19. Вычислено Cl, %: 6.37.

Таблица 12.

Данные ИК, УФ, и ЯМР¹ Н спектров азометинов на основе октадециламина (I-XXX).

№	Спектр ЯМР ¹ Н, δ, м, д.	ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} , нм (ε 10 ⁻³)
I	0.92 т (3Н, Ме), 1.10-1.95 м [32Н, (CH ₂) ₁₆], 3.45 т (2Н, CH ₂ N), 3.94 с (3Н, МеО), 6.90 уш. с (1Н, ОН), 7.00-7.45 м (3Н, С ₆ Н ₃), 8.16 уш. с (1Н,=CH)	3420 (ОН); 3070, 3030, 3000 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2918, 2850 (CH _{Alk}); 1645 (C=N); 1592, 1517, 1430, 1340 (Ar); 1467 (CH ₂); 1284, 1237, 1210, 1170, 1127, 1030 (C-O); 860, 821, 780, 740, 721 (CH _{Ar})	208 (12), 225 (10), 268 (10), 302 (7)
II	0.92 т (3Н, Ме), 1.12-2.00 м [32Н, (CH ₂) ₁₆], 2.32 с (3Н, Ме), 3.65 т (2Н, CH ₂ N), 3.89 с (3Н, МеО), 7.10-7.50 м (3Н, С ₆ Н ₃), 8.22 уш. с(1Н,=CH)	3070, 3012 (=CH и CH _{Ar}); 2953, 2916, 2850 (CH _{Alk}); 1766 (C=O); 1644 (C=N); 1592, 1514, 1415, 1375, 1314 (Ar); 1472 (CH ₂); 1289, 1268, 1222, 1194, 1164, 1112, 1033 (C-O); 855, 830, 785, 716, 660 (CH _{Ar})	209 (13), 220 (13), 253 (9), 300 (4)
III	0.92 т (3Н, Ме), 1.12-2.00 м [35Н, Ме и (CH ₂) ₁₆], 2.54 к (2Н, CH ₂), 3.64 т (2Н, CH ₂ N), 3.89 с (3Н, МеО), 7.08-7.50 м (3Н, С ₆ Н ₃), 8.22 уш. с(1Н,=CH)	3070, 3055, 3020 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2915, 2849 (CH _{Alk}); 1765 (C=O); 1645 (C=N); 1595, 1514, 1417, 1380, 1354, 1314 (Ar); 1470 (CH ₂); 1289, 1269, 1209, 1195, 1152, 1112, 1076, 1034 (C-O); 887, 860, 830, 805, 790, 718, 685 (CH _{Ar})	209 (14), 220 (13), 254 (9), 300 (4)
IV	0.91 т (3Н, Ме), 1.05-2.10 м [37Н, Ме, CH ₂ и (CH ₂) ₁₆], 2.55 т (2Н, CH ₂), 3.65 т (2Н, CH ₂ N), 3.87 с (3Н, МеО), 7.05-7.53 м (3Н, С ₆ Н ₃), 8.22 уш. с(1Н,=CH)	3070, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2915, 2849 (CH _{Alk}); 1763 (C=O); 1644 (C=N); 1597, 1514, 1415, 1385, 1315 (Ar); 1472 (CH ₂); 1289, 1268, 1205, 1149, 1030 (C-O); 870, 840, 785, 755, 715 (CH _{Ar})	209 (12), 220 (13), 253 (9), 300 (4)

V	0.92 т (3H, Me), 1.25-1.80 м [38H, Me ₂ C и (CH ₂) ₁₆], 2.82 м (1H, CH), 3.60 т (2H, CH ₂ N), 3.89 с (3H, MeO), 7.05-7.47 м (3H, C ₆ H ₃), 8.21 уш. с (1H,=CH)	3080, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2970, 2918, 2850 (CH _{Alk}); 1763 (C=O); 1648 (C=N); 1601, 1509, 1418, 1385, 1360, 1310 (Ar); 1468 (CH ₂); 1272, 1201, 1181, 1159, 1124, 1095, 1035 (C-O); 866, 820, 780, 750, 721 (CH _{Ar})	209 (13), 220 (13), 253 (9), 300(4)
VI	0.92 т (6H, 2Me), 1.10-1.90 м [42H, (CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₁₆], 2.62 т (2H, CH ₂), 3.65 т (2H, CH ₂ N), 3.89 с (3H, MeO), 7.08-7.50 м (3H, C ₆ H ₃),8.21 уш. с (1H,=CH)	3080, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2954, 2915, 2849 (CH _{Alk}); 1762 (C=O); 1647(C=N); 1597, 1514, 1417, 1380, 1360, 1310 (Ar); 1472 (CH ₂); 1290, 1270, 1201, 1190, 1158, 1113, 1033 (C-O); 865, 830, 780, 718 (CH _{Ar})	208 (13), 220 (13), 253 (8), 300 (4)
VII	0.92 т (6H, 2Me), 1.10-1.95 м [46H, (CH ₂) ₇ и (CH ₂) ₁₆], 2.61 т (2H, CH ₂), 3.64 т (2H, CH ₂ N), 3.89 с (3H, MeO), 7.08-7.50 м (3H, C ₆ H ₃), 8.21 уш. с (1H,=CH)	3075, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2916, 2850 (CH _{Alk}); 1761 (C=O); 1640 (C=N); 1595, 1540, 1513, 1420, 1378, 1345, 1313 (Ar); 1471 (CH ₂); 1290, 1268, 1205, 1195, 1158, 1113, 1031 (C-O); 860, 830, 780, 717(CH _{Ar})	209 (12), 220 (13), 253 (9), 300 (4)
VIII	0.91 т (6H, 2Me), 1.08-1.90 м [62H, (CH ₂) ₁₅ и (CH ₂) ₁₆], 2.62 т (2H, CH ₂), 3.65 т (2H, CH ₂ N), 3.89 с (3H, MeO), 7.08-7.54 м (3H, C ₆ H ₃), 8.20 уш. с (1H,=CH)	3080, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2917, 2850 (CH _{Alk}); 1751 (C=O); 1647 (C=N); 1601, 1509, 1417, 1379, 1316 (Ar); 1471 (CH ₂); 1295, 1274, 1195, 1161, 1143, 1112, 1031 (C-O); 870, 830, 780, 718 (CH _{Ar})	209 (12), 220 (12), 253 (8), 300 (4)
IX	0.88 с (3H, Me), 1.20-1.85 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 2.01 с (3H, Me), 3.62 т (2H,	3075, 3012 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2914, 2849 (CH _{Alk}); 1742 (C=O); 1644 (C=N); 1600, 1590, 1514, 1416, 1385, 1315 (Ar); 1473 (CH ₂);	208 (16), 220 (16), 254(11), 300 (4)

	CH ₂ N), 3.87 с (3H, MeO), 5.75 м (1H, =CH), 6.39 5.75 м (1H, =CH), 7.10-7.50 м (3H, C ₆ H ₃), 8.22 уш. с (1H, =CH)	1292, 1265, 1209, 1164, 1132, 1032 (C-O); 875, 860, 825, 785, 717 (CH _{Ar})	
X	0.90 т (6H, 2Me), 1.05-2.15 м [58H, (CH ₂) ₆ , (CH ₂) ₇ и (CH ₂) ₁₆], 2.58 т (2H, CH ₂), 3.64 т (2H, CH ₂ N), 3.89 с (3H, MeO), 5.34 т (2H, 2=CH), 7.05-7.50 м (3H, C ₆ H ₃), 8.22 уш. с (1H, =CH)	3080, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2965, 2918, 2850 (CH _{Alk}); 1763 (C=O); 1640 (C=N); 1602, 1537, 1510, 1417, 1378, 1315 (Ar); 1471 (CH ₂); 1290, 1273, 1196, 1145, 1121, 1033 (C-O); 880, 840, 790, 750, 718 (CH _{Ar})	207 (14) 219 (18) 255 (11) 300 (4)
XI	0.92 т (3H, Me), 1.18-1.90 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 3.65 т (2H, CH ₂ N), 3.82 с (2H, CH ₂), 3.90 с (3H, MeO), 7.00-7.55 м (8H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₅), 8.22 уш. с (1H, =CH)	3090, 3070, 3035, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2918, 2850 (CH _{Alk}); 1764 (C=O); 1633 (C=N); 1601, 1556, 1510, 1495, 1432, 1417, 1378, 1350, 1315 (Ar); 1468, 1454 (CH ₂); 1278, 1273, 1234, 1198, 1160, 1121, 1074, 1031 (C-O); 880, 840, 830, 749, 719, 694 (CH _{Ar})	210 (19), 220 (14), 255 (10), 302 (5)
XII	0.92 т (3H, Me), 1.18-1.90 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 1.42 д (3H, Me), 2.87 м (2H, CH ₂), 3.42 м (1H, CH), 3.67 т (2H, CH ₂ N), 3.89 с (3H, MeO), 7.05-7.55 м (8H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₅), 8.22 уш. с (1H, =CH)	3090, 3080, 3070, 3040, 3025, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2918, 2849 (CH _{Alk}); 1757 (C=O); 1646 (C=N); 1600, 1504, 1416, 1383, 1360, 1340, 1315 (Ar); 1468, 1453 (CH ₂); 1271, 1240, 1197, 1151, 1122, 1080, 1038 (C-O); 870, 840, 764, 748, 718, 701 (CH _{Ar})	210 (20), 220 (14), 255 (10), 302 (5)
XIII	0.91 т (3H, Me), 1.20-1.90 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 2.29 с (3H, Me), 3.07 т (2H, CH ₂), 3.66 т (2H, CH ₂ N), 3.90 с (3H, MeO), 4.36 т (2H, CH ₂),	3100, 3070, 3040, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2918, 2850 (CH _{Alk}); 1766 (C=O); 1646 (C=N); 1600, 1590, 1561, 1513, 1419, 1395, 1380, 1315 (Ar); 1469 (CH ₂); 1289, 1251,	207 (20), 222 (18), 254 (10), 300 (4)

	6.70-7.50 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.22 уш. с (1H, =CH)	1196, 1162, 1111, 1032 (C-O); 870, 840, 815, 780, 735, 720 (CH _{Ar})	
XIV	0.92 с (3H, Me), 1.15-1.85 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 3.62 т (2H, CH ₂ N), 3.96 с (3H, MeO), 7.15-8.18 м (8H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₅), 8.25 уш. с (1H, =CH)	3077, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2953, 2917, 2850 (CH _{Alk}); 1756 (C=O); 1647 (C=N); 1600, 1591, 1509, 1437, 1417, 1380, 1313 (Ar); 1469 (CH ₂); 1290, 1273, 1242, 1197, 1160, 1113, 1094, 1032 (C-O); 870, 815, 785, 743, 720, 705, 680 (CH _{Ar})	207 (33), 220(21), 253 (16), 296 (6)
XV	0.92 с (3H, Me), 1.15-1.85 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 2.45 с (3H, Me), 3.62 т (2H, CH ₂ N), 3-88 с (3H, MeO), 7.10-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.22 уш. с (1H,=CH)	3080, 3040, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2918, 2850 (CH _{Alk}); 1739(C=O); 1648 (C=N); 1611, 1600, 1510, 1417, 1379, 1312 (Ar); 1467 (CH ₂); 127, 1200, 1178, 1160, 1117, 1067, 1034, 1019 (C-O); 871, 840, 805, 746, 721,690 (CH _{Ar})	208 (35), 221(20), 254(24), 300 (6)
XVI	0.92 с (3H, Me), 1.19-1.94 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 3.65 т (2H, CH ₂ N), 3.87 с (3H,MeO),7.15-8.25 м (8H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и =CH)	3095, 3085, 3045, 3000 (=CH и CH _{Ar}); 2954, 2918, 2850 (CH _{Alk}); 1743(C=O); 1648 (C=N); 1631, 1594, 1537, 1508, 1487, 1417, 1401, 1380, 1313 (Ar); 1467 (CH ₂); 1271, 1198, 1160, 1121, 1093, 1069, 1034, 1015 (C-O); 878, 847, 812, 751, 720, 685 (CH _{Ar})	207 (35), 220 (24), 255 (25), 300 (6)
XVII	0.92 с (3H, Me), 1.20-2.02 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 3.66 т (2H, CH ₂ N), 3.89 с (3H, MeO),7.10-8.50 м (7H, 2C ₆ H ₃ и =CH)	3100, 3085, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2917, 2850 (CH _{Alk}); 1755 (C=O); 1648 (C=N); 1600, 1586, 1557, 1508, 1417, 1376, 1313 (Ar); 1468 (CH ₂); 1275, 1237, 1197, 1161, 1148, 1111, 1087, 1033 (C-O); 871, 830, 805, 785, 760, 720, 680 (CH _{Ar}); 530, 565 (C-	210 (40), 222 (29), 255 (17), 300 (6)

		Cl)	
XVIII	0.92 с (3H, Me), 1.20-1.95 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 3.65 т (2H, CH ₂ N), 3.88 с (3H, MeO), 7.20-8.24 м (8H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и =CH)	3100, 3080, 3040, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2918, 2850 (CH _{Alk}); 1744(C=O); 1648 (C=N); 1629, 1591, 1536, 1506, 1483, 1468, 1416, 1398, 1378, 1313 (Ar); 1468 (CH ₂); 1273, 1260, 1204, 1161, 1121, 1072, 1035, 1012 (C-O); 875, 847, 814, 747, 720, 682 (CH _{Ar}); 540 (C-Br)	207 (38), 222 (28), 255 (25), 298 (7)
XIX	0.92 с (3H, Me), 1.15-1.95 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 3.65 т (2H, CH ₂ N), 3.92 с (3H, MeO), 7.15-8.45 м (8H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и =CH)	3095, 3080, 3060, 3010, 3000 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2919, 2850 (CH _{Alk}); 1749 (C=O); 1647 (C=N); 1633, 1619, 1601, 1506, 1417, 1380, 1320 (Ar); 1536, 1349 (NO ₂); 1467 (CH ₂); 1294, 1275, 1255, 1197, 1161, 1122, 1060, 1032 (C-O); 870, 830, 815, 765, 750, 717, 675 (CH _{Ar})	205 (36), 220 (38), 257 (18), 302 (7)
XX	0.92 т (6H, 2Me), 1.12-2.00 м [64H, 2(CH ₂) ₁₆], 3.04 с [4H, (CH ₂) ₂], 3.64 т (4H, 2CH ₂ N), 3.89 с (6H, 2MeO), 7.10-7.50 м (6H, 2C ₆ H ₃), 8.22 уш. с (2H, 2=CH)	3090, 3070, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2917, 2849 (CH _{Alk}); 1760 (C=O); 1640 (C=N); 1600, 1541, 1512, 1418- 1376, 1316 (Ar); 1468 (CH ₂); 1288, 1272, 1204, 1150, 1124, 1028 (C-O); 870, 830, 785, 720, 660 (CH _{Ar})	208 (26), 220 (25), 254 (17), 300 (9)
XXI	0.92 т (3H, Me), 1.10-1.96 м [35H, Me и (CH ₂) ₁₆], 3.45 т (2H, CH ₂ N), 4.10 к (2H, CH ₂), 6.92 уш. с (1H, OH), 7.00-7.44 м (3H, C ₆ H ₃), 8.16 уш. с (1H, =CH)	3424 (OH); 3070, 3035, 3000 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2917, 2849 CH _{Alk}); 1643 (C=N); 1587, 1514, 1428, 1354, 1316 (Ar); 1471 (CH ₂); 1283, 1235, 1193, 1171, 1128, 1045 (C-O); 870, 825, 760, 720 (CH _{Ar})	208 (11), 224 (10), 268 (10), 302 (7)
XXII	0.92 т (3H, Me), 1.10-1.94 м [35H, Me и (CH ₂) ₁₆], 2.32 с (3H, Me), 3.62 т (2H, CH ₂ N),	3070, 3015 (=CH и CH _{Ar}); 2957, 2918, 2850 (CH _{Alk}); 1766 (C=O); 1645(C=N); 1590, 1513, 1435, 1369, 1338,	208 (12), 220 (13), 254 (9), 300 (4)

	4.12 к (2H, CH ₂), 7.10-7.45 м (3H, C ₆ H ₃), 8.22 уш. C(1H,=CH)	1315 (Ar); 1468 (CH ₂); 1285, 1240, 1220, 1193, 1169, 1124, 1040 (C-O); 865, 830, 760, 740, 719, 660(CH _{Ar})	
XXIII	0.92 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [38H, 2Me и (CH ₂) ₁₆], 2.54 к (2H, CH ₂), 3.61 т (2H, CH ₂ N), 4.12 к (2H, CH ₂), 7.06-7.50 м (3H, C ₆ H ₃), 8.22 уш. с (1H, =CH)	3070, 3055, 3018 (=CH и CH _{Ar}); 2957, 2917, 2850 (CH _{Alk}); 1766 (C=O); 1646(C=N); 1600, 1595, 1511, 1431, 1380, 1355, 1315 (Ar); 1468 (CH ₂); 1285, 1272, 1195, 1166, 1147, 1119, 1080, 1041 (C-O); 890, 840, 800, 760, 740, 721, 665 (CH _{Ar})	208 (13), 220 (14), 255 (9), 300 (4)
XXIV	0.91 т (3H, Me), 1.05-2.12 м [40H, 2Me, CH ₂ и (CH ₂) ₁₆], 2.54 т (2H, CH ₂), 3.61 т (2H, CH ₂ N), 4.12 к (2H, CH ₂), 7.06-7.55 м (3H, C ₆ H ₃), 8.22 уш. с (1H,=CH)	3070, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2916, 2850 (CH _{Alk}); 1767 (C-O); 1646 (C=N); 1600, 1590, 1512, 1431, 1412, 1395, 1380, 1312 (Ar); 1471 (CH ₂); 1290, 1266, 1153, 1117, 1043 (C-O); 870, 840, 785, 755, 715, 674(CH _{Ar})	209 (12), 220 (13), 254 (9), 300 (4)
XXV	0.92 т (3H, Me), 1.15-1.80 м [41 H, Me, Me ₂ C и (CH ₂) ₁₆], 2.80 м (1H, CH), 3.60 т (2H, CH ₂ N), 4.12 к (2H, CH ₂), 7.00-7.47 м (3H, C ₆ H ₃), 8.21 уш. с (1H,=CH)	3070, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2917, 2850 (CH _{Alk}); 1764 (C=O); 1647 (C=N); 1600, 1590, 1510, 1431, 1395, 1380, 1340, 1313 (Ar); 1469(CH ₂); 1289, 1271, 1205, 1153, 1181, 1167, 1121, 1096, 1043 (C-O); 866, 820, 790, 770, 740, 721 (CH _{Ar})	209 (13), 220 (13), 255 (9), 300 (4)
XXVI	0.92 т (3H, Me), 1.08 д (6H, Me ₂ C), 1.10-2.84 м [38H, Me, CH, CH ₂ и (CH ₂) ₁₆], 3.60 т (2H, CH ₂ N), 4.12 к (2H, CH ₂), 7.04-7.45 м (3H, C ₆ H ₃), 8.22 уш. с (1H, =CH)	3070, 3040, 3015 (=CH и CH _{Ar}); 2957, 2918, 2851 (CH _{Alk}); 1764 (C=O); 1648 (C=N); 1601, 1595, 1509, 1431, 1395, 1380, 1369, 1314 (Ar); 1468 (CH ₂); 1289, 1273, 1195, 1164, 1119, 1043 (C-O); 870, 825, 795, 760, 740, 721	208 (12), 220 (13), 254 (9), 300 (4)

		(CH _{Ar})	
XXVII	0.92 т (3H, Me), 1.15-1.85 [35H, Me и (CH ₂) ₁₆], 3.62 т (2H, CH ₂ N), 4.12 к (2H, CH ₂), 7.12-8.25 м (9H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₅ и =CH)	3095, 3070, 3040, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2919, 2850 (CH _{Alk}); 1744 (C=O); 1648 (C=N); 1601, 1592, 1511, 1453, 1430, 1395, 1380 1312 (Ar); 1467 (CH ₂); 1289, 1266, 1203, 1168, 1117, 1081, 1062, 1043, 1025 (C-O); 870, 820, 795, 760, 720, 704, 680 (CH _{Ar})	207 (33), 220 (21), 253 (16), 296 (6)
XXVIII	0.92 т (3H, Me), 1.17-1.88 [35H, Me и (CH ₂) ₁₆], 2.45 с (3H, Me), 3.62 т (2H, CH ₂ N), 4.12 к (2H, CH ₂), 7.10-8.12 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.22 уш. с (1H,=CH)	3090, 3080, 3040, 3006 (=CH и CH _{Ar}); 2958, 2918, 2850 (CH _{Alk}); 1741 (C=O); 1647 (C=N); 1612, 1601, 1510, 1431, 1393, 1381, 1312 (Ar); 1468 (CH ₂); 1271, 1200, 1177, 1166, 1118, 1067, 1042, 1019 (C-O); 874, 840, 805, 788, 765, 746, 721, 690 (CH _{Ar})	208 (34), 222 (20), 254 (24), 300 (6)
XXIX	0.92 с (3H, Me), 1.19-1.89 [35H, Me и (CH ₂) ₁₆], 3.65 т (2H, CH ₂ N), 4.12 к (2H, CH ₂), 7.18-8.15 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.22 уш. с (1H,=CH)	3095, 3075, 3045, 3002 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2954, 2919, 2850 (CH _{Alk}); 1751 (C=O); 1642 (C=N); 1601, 1591, 1512, 1436, 1417, 1401, 1382, 1340, 1315 (Ar); 1472 (CH ₂); 1292, 1270, 1251, 1196, 1162, 1113, 1095, 1036 (C-O); 880, 870, 830, 780, 749, 715, 690 (CHAr)	208 (38), 220 (25), 253 (23), 300 (7)
XXX	0.92 т (6H, 2Me), 1.12-1.94 м [70H, 2Me и 2(CH ₂) ₁₆], 3.03 с [4H, (CH ₂) ₂], 3.62 т (4H, 2CH ₂ N), 4.12 к (4H, 2CH ₂), 7.10-7.44 м (6H, 2C ₆ H ₃), 8.21 уш. с (2H, 2=CH)	3070, 3060, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2954, 2917, 2850 (CH _{Alk}); 1763 (C=O); 1646 (C=N); 1601, 1594, 1547, 1510, 1431, 1394, 1380, 1314 (Ar); 1470 (CH ₂); 1288, 1273, 1201, 1166, 1120, 1041 (C-O); 870, 835, 800, 760, 740, 720, 675 (CH _{Ar})	207 (24), 220 (25), 255 (20), 300 (7)

Синтез длинноцепных азометинов, содержащих простые и сложнэфирные группы, был проведен путем конденсации ванилина, ваниляля и

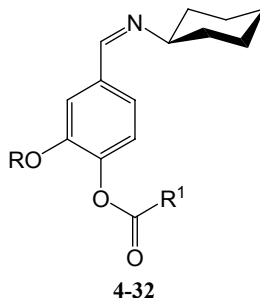
их сложных эфиров с октадециламином (доступным длинноцепным амином, применяемым в качестве флотореагента для извлечения хлорида калия из сильвинитовой руды на Солигорском предприятии «Беларуськалий») в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. В результате были получены длинноцепные азометины (основания Шиффа) (I-XXX) с препаративными выходами 89-94%. Реакция завершалась за 1.5-2 ч, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп. Методика синтеза полностью аналогична приведенной в Главе 3.1. Можно ожидать, что полученные соединения (I-XXX) окажутся перспективными для изучения их биологической, противоопухолевой и антимикробной активности [205].

Строение синтезированных азометинов (I-XXX) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, спектров ЯМР ^1H , ИК- и УФ-спектров (Таблицы 11. и 12.). Согласно данным ЯМР ^1H -спектроскопии, полученные азометины являются индивидуальными *E*-изомерами, чистота этих соединений составляет $98\pm 1\%$ [200].

Более подробно материалы подглавы 3.2. изложены в работе [63].

3.3. Азометины – производные циклогексиламина

С целью расширения ассортимента этих перспективных соединений, были синтезированы азометины – производные циклогексиламина. При конденсации сложных эфиров ванилина **1** и ванилала **2** с циклогексиламином **3** в абсолютном метаноле (метод А) были получены соответствующие *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметилена(*e*-циклогексил)амины **4-32**, содержащие простые и сложноэфирные группы, с препаративным выходом 83-93% (Таблица 13.). Жидкие или легкоплавкие сложные эфиры ванилина и ванилала легко взаимодействуют с циклогексиламином и без растворителя. Путем простого смешения стехиометрических количеств соответствующего альдегида и циклогексиламина, и осторожного нагревания полученной смеси до 60-80°C (метод Б), были получены азометины **4-12,18-27,31,32** с количественным выходом $99\pm 1\%$ и чистотой $92\pm 2\%$.



R = Me, R¹ = Et **4**, Pr **5**, Me₂CH **6**, Me(CH₂)₆ **7**, Me(CH₂)₈ **8**, Me(CH₂)₁₆ **9**, H₂C=CMe **10**, C₆H₅CH₂ **11**, C₆H₅C(Me)HCH₂ **12**, C₆H₅ **13**, 4-ClC₆H₄ **14**, 2,4-Cl₂C₆H₃ **15**, 4-BrC₆H₄ **16**, 3-O₂NC₆H₄ **17**, MeO **18**, EtO **19**; R = Et, R¹ = Me **20**, Et **21**, Pr **22**, Me₂CH **23**, Me₂CHCH₂ **24**, Me(CH₂)₈ **25**, Me(CH₂)₁₁ **26**, Me(CH₂)₁₆ **27**, Z-C₆H₅C(H)=C(C≡N) **28**, 4-MeC₆H₄ **29**, 3,5-(O₂N)₂C₆H₃ **30**, MeO **31**, EtO **32**.

Е-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(е-циклогексил)амины 4-32.
(Метод А). Раствор 5 ммоль сложного эфира ванилина **1** или ваниляля **2** и 5 ммоль циклогексиламина **3** в 30 мл абсолютного метанола кипятили 15 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 5°C. Образовавшиеся кристаллы соединений **4-32** отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе при температуре 20-23°C в течение 1 суток (Таблица 13.).

Таблица 13.

Свойства азометинов на основе циклогексиламина **4-32**.

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			С	Н	N
4	87	52-53	70.74	8.22	4.30
5	88	44-45	71.57	8.43	4.41
6	84	51-52	71.49	8.38	4.37
7	83	32-33	73.72	9.37	3.65
8	89	36-37	74.50	9.86	3.48
9	90	65-66	77.08	10.89	2.54
10	83	44-45	71.94	7.80	4.33
11	93	33-34	75.35	7.28	3.81
12	90	27-28	76.19	7.83	3.52
13	92	84-85	74.92	6.94	3.92
14 ¹	93	117-118	68.02	6.04	3.50
15 ²	89	96-97	62.31	5.37	3.19
16 ³	93	127-128	60.78	5.40	2.97
17	90	73-74	66.14	5.82	7.04
18	85	27-28	66.25	7.37	4.58
19	86	55-56	67.02	7.69	4.23
20	88	47-48	70.68	8.12	4.22
21	90	61-62	71.66	8.45	4.47
22	91	42-43	72.04	8.59	4.14
23	92	53-54	72.06	8.64	4.20
24	93	42-43	72.73	8.96	4.01
25	90	46-47	75.05	9.93	3.08
26	88	47-48	75.91	10.29	2.87

27	85	30-31	77.34	10.93	2.50
28	93	48-49	74.83	6.55	6.42
29	93	108-109	75.72	7.54	3.55
30	90	92-93	60.03	5.32	9.18
31	86	32-33	66.99	7.75	4.46
32	88	24-25	67.94	8.03	4.10

Продолжение таблицы 13.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
4	$C_{17}H_{23}NO_3$	70.56	8.01	4.48	281.3	289.4
5	$C_{18}H_{25}NO_3$	71.26	8.31	4.62	290.5	303.4
6	$C_{18}H_{25}NO_3$	71.26	8.31	4.62	292.7	303.4
7	$C_{22}H_{33}NO_3$	73.50	9.25	3.90	348.0	359.5
8	$C_{24}H_{37}NO_3$	74.38	9.62	3.61	377.1	387.6
9	$C_{32}H_{53}NO_3$	76.90	10.69	2.80	481.8	499.8
10	$C_{18}H_{23}NO_3$	71.73	7.69	4.65	290.2	301.4
11	$C_{22}H_{25}NO_3$	75.19	7.17	3.99	337.4	351.4
12	$C_{24}H_{29}NO_3$	75.96	7.70	3.69	364.0	379.5
13	$C_{21}H_{23}NO_3$	74.75	6.87	4.15	321.6	339.4
14 ¹	$C_{21}H_{22}ClNO_3$	67.83	5.96	3.77	358.5	371.9
15 ²	$C_{21}H_{21}Cl_2NO_3$	62.08	5.21	3.45	390.9	406.3
16 ³	$C_{21}H_{22}BrNO_3$	60.59	5.33	3.36	404.4	416.3
17	$C_{21}H_{22}N_2O_5$	65.96	5.80	7.33	362.7	382.4
18	$C_{16}H_{21}NO_4$	65.96	7.26	4.81	282.3	291.3
19	$C_{17}H_{23}NO_4$	66.86	7.59	4.59	297.1	305.4
20	$C_{17}H_{23}NO_3$	70.56	8.01	4.48	282.0	289.4
21	$C_{18}H_{25}NO_3$	71.26	8.31	4.62	292.2	303.4
22	$C_{19}H_{27}NO_3$	71.89	8.57	4.41	308.3	317.4
23	$C_{19}H_{27}NO_3$	71.89	8.57	4.41	305.8	317.4
24	$C_{20}H_{29}NO_3$	72.47	8.82	4.23	321.8	331.5
25	$C_{25}H_{39}NO_3$	74.77	9.79	3.49	387.2	401.6
26	$C_{28}H_{45}NO_3$	75.80	10.22	3.16	429.7	443.7
27	$C_{33}H_{55}NO_3$	77.14	10.79	2.73	492.6	513.8
28	$C_{25}H_{26}N_2O_3$	74.60	6.51	6.96	388.4	402.5

29	C ₂₃ H ₂₇ NO ₃	75.59	7.45	3.83	354.9	365.5
30	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₇	59.86	5.25	9.52	421.0	441.4
31	C ₁₇ H ₂₃ NO ₄	66.86	7.59	4.59	292.5	305.4
32	C ₁₈ H ₂₅ NO ₄	67.69	7.89	4.39	308.7	319.4

Примечания. ¹Найдено Cl, %: 9.28. Вычислено Cl, %: 9.53 **14**; ²Найдено Cl, %: 17.11. Вычислено Cl, %: 17.45 **15**; ³Найдено Br, %: 18.89. Вычислено Br, %: 19.19 **16**.

***E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(е-циклогексил)амины 4-12,18-27,31,32. (Метод Б).** 5 Ммоль сложного эфира ванилина **1** или ваниляля **2** и 5 ммоль циклогексиламина **3** осторожно нагревали при 60-80°C 20-30 мин в керамическом тигле. Образовавшийся однородный расплав после охлаждения застывал, продукт сушили на воздухе при температуре 20-23°C в течение 3-5 суток.

В ИК спектрах азометинов **4-32** присутствуют полосы поглощения связей C-N_{Ag} в области 3100-3000, 890-770; C-H_{Alk} - 2980-2800; C=O - 1770-1730; C=N - 1647-1641; C-C_{аром.} - 1600-1350; C-O - 1300-1000 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (XIV, XXVII) наличие групп NO₂ подтверждается характеристическими полосами поглощения в области 1540-1525 и 1349-1345 см⁻¹. В ИК спектре соединения (XXV) наличие групп C≡N подтверждается полосой поглощения в области 2225 см⁻¹.

В УФ спектрах соединений **4-32** присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 209 (13), 220 (13), 253 (9), 300 (4), обусловленные *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(е-циклогексил)аминовыми фрагментами.

В спектрах ЯМР ¹H азометинов **4-19** сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-3.92 м.д., в спектрах соединений **20-32** сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.40-1.70 м.д. (Me) и квартета - 4.00-4.50 м.д. (CH₂). Сигналы циклогексановых протонов (C₆H₁₁) проявляются в виде мультиплета в интервале 1.10-2.10 м.д. Сигналы ароматических протонов (C₆H₃) азометинов **4-32** располагаются в области 7.00-7.50 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглетов при 8.20-8.30 м.д., что характерно для *E*-изомеров азометинов.

С целью подтверждения *E*-конфигурации синтезированным азометинам, нами были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f) *E*- и *Z*-конфигурационных изомеров азометинов **4,11,20,29** (для их экваториальных конформаций). Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 [176, 177] по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов. Были получены следующие значения (H_f , ккал/моль) для *E*-изомеров (в скобках приведены значения H_f для изомерных им *Z*-азометинов): -101.3 (-100.5) **4**, -67.7 (-66.8) **11**, -102.9 (-102.5) **20**, -76.7 (-75.9) **29**. Квантово-химические расчеты показали, что *E*-конфигурация на 0.4-0.9 ккал/моль

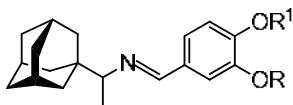
энергетически более предпочтительна, чем *Z*-конфигурация. Были проведены квантово-химические расчеты (H_f) экваториальных и аксиальных конформеров азометинов **4**, **11**, **20**, **29** (для их более устойчивых *E*-конфигурационных изомеров). Были получены следующие значения (H_f , ккал/моль) для экваториальных конформеров (в скобках приведены значения H_f для аксиальных конформеров): -101.3 (-100.9) **4**, -67.7 (-66.5) **11**, -102.9 (-100.9) **20**, -76.7 (-75.2) **29**. Квантово-химические расчеты показали, что экваториальная конформация на 0.4-2.2 ккал/моль энергетически более предпочтительна, чем аксиальная конформация. Таким образом, на основании проведенных расчетов, синтезированным азометинам **4-32** приписана структура *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметилена(*e*-циклогексил)аминов.

Более подробно материалы подглавы 3.3. изложены в работах [64, 65].

3.4. Азометины – производные 1-(1-адамантил)этиламина

Среди веществ, обладающих противовирусной активностью, одну из основных групп составляют производные адамантана, большая часть которых является азотсодержащими соединениями [206]. В частности, из противогриппозных препаратов (вирус А2-Азия) наиболее активным является гидрохлорид 1-(1-адамантил)этиламина («Ремантадин») [201, 207, 208]. Значительная часть работ направлена на разработку удобных методов синтеза производных адамантана, содержащих в своем составе фармакофорные фрагменты с целью поиска среди них новых биологически активных препаратов [209].

Нами осуществлен синтез новых адамантансодержащих азометинов на основе промышленно выпускаемого и доступного лекарственного препарата – гидрохлорида 1-(1-адамантил)этиламина («Ремантадин») (I). Адамантансодержащие азометины (IIIa-ф, IVa-к) впервые синтезировали взаимодействием 1-(1-адамантил)этиламина, полученного нейтрализацией гидрохлорида 1-(1-адамантил)этиламина (I) твердым гидроксидом калия в абсолютном этаноле в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора, с ароматическими альдегидами (II). Конденсация проводилась в абсолютном этаноле при температуре кипения растворителя. Реакция завершалась за 5-10 мин, протекала в мягких условиях, без применения катализаторов, при pH около 7, что способствовало сохранению чувствительных к гидролизу и алкаголизу сложноэфирных групп соединений (IIIв-ф, IVв-к). Выходы адамантансодержащих азометинов составили 80-92%.



III, R = Me, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me(CH₂)₆C(O) (ж), Me(CH₂)₈C(O) (з), Me(CH₂)₁₆C(O) (и), H₂C=CMeC(O) (к), C₆H₅CH₂C(O) (л), C₆H₅MeCHCH₂C(O) (м), C₆H₅C(O) (н), 4-MeC₆H₄C(O) (о), 4-ClC₆H₄C(O) (п), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O) (р), 4-BrC₆H₄C(O) (с), 3-O₂NC₆H₄C(O) (т), MeOC(O) (у), EtOC(O) (ф); IV, R = Et, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me₂CHCH₂C(O) (ж), 4-MeC₆H₄C(O) (з), MeOC(O) (и), EtOC(O) (к).

Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, полученные азометины являются индивидуальными *E*-изомерами [200], чистота этих соединений составляет 97±1%.

N-[4-Гидрокси(алкокси, алкилоилокси, арилоилокси)-3-алкоксифенилметил]-1-(1-адамантил)этиламина (IIIа-ф, IVа-к). 0.002 Моль гидрохлорида 1-(1-адамантил)этиламина (I) растворяли в

20 мл абсолютного этанола, к полученному раствору прибавляли в один прием ~0.002 моль 90%-ного твердого КОН и 0.1 мг индикатора – фенолфталеина. Смесь кипятили 10-15 мин, избыток щелочи нейтрализовали 1-2 каплями ледяной уксусной кислоты до исчезновения малиновой окраски фенолфталеина. К реакционной смеси прибавляли в один прием 0.002 моль ароматического альдегида (II), смесь кипятили 5-10 мин и в горячем виде фильтровали от осадка образовавшегося KCl. Полученный раствор оставляли на 20-30 ч при 5-10 °С. Азометины (IIIа-ф, IVа-к) выпадали в виде кристаллических осадков или маслообразных веществ, которые отделяли фильтрованием или декантацией, промывали небольшим количеством 40%-ного водного этанола и сушили в вакууме. Полученные соединения (IIIа-ф, IVа-к) являются достаточно чистыми и не нуждаются в дополнительной очистке.

4-Гидрокси-3-метоксифенилметил[1-(1-адамантил)этил]амин

(IIIа). Выход 90%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3450 (ОН), 3060, 3009 (=CH и CH_{Ar}), 2973, 2930, 2903, 2847 (CH_{Alk}), 1642 (C=N), 1593, 1514, 1452, 1360 (Ar), 1283, 1239, 1155, 1124, 1033 (C-O), 870, 850, 820, 780, 740 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (11), 225 (10), 270 (10), 300 (6). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.12 д (3H, Me), 1.40-2.10 м (15H, Ad), 2.82 к (1H, CH), 3.96 с (3H, MeO), 6.80 уш. с (1H, OH), 6.84-7.45 м (3H, C₆H₃), 8.09 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 77.08; H 8.83; N 4.45. *M* 304.6. C₂₀H₂₇NO₂. Вычислено, %: C 76.64; H 8.68; N 4.67. *M* 313.4.

3,4-Диметоксифенилметил[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIб). Выход 89%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3004 (=CH и CH_{Ar}), 2964, 2935, 2903, 2846 (CH_{Alk}), 1643 (C=N), 1601, 1586, 1513, 1464, 1451, 1419, 1360 (Ar), 1268, 1237, 1159, 1139, 1028 (C-O), 873, 854, 812, 752 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (12), 225 (11), 270 (10), 304 (6). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.13 д (3H, Me), 1.52-2.22 м (15H, Ad), 2.84 к (1H, CH), 3.92 с и 3.96 с (6H, 2MeO), 6.80-7.45 м (3H, C₆H₃), 8.11 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 77.24; H 9.12; N 3.90. *M* 318.1. C₂₁H₂₉NO₂. Вычислено, %: C 77.03; H 8.93; N 4.28. *M* 327.5.

4-Ацетилокси-3-метоксифенилметил[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIв). Выход 83%, т. пл. 112-113°C (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3045, 3003 (=CH и CH_{Ar}), 2977, 2940, 2900, 2846 (CH_{Alk}), 1767 (C=O), 1641 (C=N), 1601, 1590, 1509, 1450, 1413, 1366 (Ar), 1287, 1270, 1207, 1190, 1157, 1108, 1033, 1004 (C-O), 900, 875, 846, 815, 785, 760 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 209 (13), 221 (13), 255 (10), 300 (4). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.13 д (3H, Me), 1.54-2.12 м (15H, Ad), 2.32 с (3H, Me), 2.82 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 6.95-7.50 м (3H, C₆H₃), 8.13 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 74.51; H 8.35; N 3.55. *M* 348.3. C₂₂H₂₉NO₃. Вычислено, %: C 74.33; H 8.22; N 3.94. *M* 355.5.

4-Пропионилокси-3-метоксифенилметил[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIг). Выход 88%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3004 (=CH и CH_{Ar}), 2978, 2904, 2847 (CH_{Alk}), 1766 (C=O), 1645 (C=N), 1601, 1509, 1463, 1452, 1417, 1359 (Ar), 1273, 1195, 1139, 1077, 1035 (C-O), 885, 825, 813, 782, 754 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (13), 222 (13), 255 (10), 302 (4). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.13 д (3H, Me), 1.26 т (3H, Me), 1.50-2.12 м (15H, Ad), 2.55-3.00 м (4H, CH и CH₂), 3.90 с (3H, MeO), 6.96-7.50 м (3H, C₆H₃), 8.16 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 75.07; H 8.63; N 3.51. *M* 357.8. C₂₃H₃₁NO₃. Вычислено, %: C 74.76; H 8.46; N 3.79. *M* 369.5.

4-Бутирилокси-3-метоксифенилметил[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIд). Выход 87%, т. пл. 66-67°C (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3072, 3005 (=CH и CH_{Ar}), 2966, 2940, 2907, 2847 (CH_{Alk}), 1766 (C=O), 1646 (C=N), 1601, 1514, 1465, 1450, 1417, 1375 (Ar), 1288, 1269, 1185, 1138, 1111, 1034 (C-O), 883, 832, 812, 785, 744 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (12), 221 (13), 254 (10), 301(4). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.95-1.15 м (6H, 2Me), 1.45-2.15 м (17H, CH₂ и Ad), 2.61 т (2H, CH₂), 2.88 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 6.96-7.50 м (3H, C₆H₃), 8.16 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 75.39; H 8.75; N 3.42. *M* 373.2. C₂₄H₃₃NO₃. Вычислено, %: C 75.16; H 8.67; N 3.65. *M* 383.5.

4-Изобутирилокси-3-метоксифенилметил[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIе). Выход 90%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3004 (=CH и CH_{Ar}), 2974, 2934, 2904, 2847 (CH_{Alk}), 1764 (C=O), 1645 (C=N), 1601, 1504, 1467, 1453, 1418, 1386 (Ar), 1272, 1199, 1180, 1153, 1122, 1092, 1036 (C-O), 864, 820, 781, 750, 730 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (13), 222 (13), 255 (10), 302 (4). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.14 д (3H, Me), 1.37 д (6, Me₂C), 1.55-2.25 м (15H, Ad), 2.70-3.07 м (2H, 2CH), 3.89 с (3H, MeO), 6.92-7.55 м (3H, C₆H₃), 8.13 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 75.28; H 8.70; N 3.57. *M* 375.0. C₂₄H₃₃NO₃. Вычислено, %: C 75.16; H 8.67; N 3.65. *M* 383.5.

4-Каприлокси-3-метоксифенилметил[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIж). Выход 87%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3075, 3003 (=CH и CH_{Ar}), 2970, 2932, 2905, 2848 (CH_{Alk}), 1766 (C=O), 1646 (C=N), 1601, 1509, 1465, 1452, 1417, 1378 (Ar), 1273, 1197, 1142, 1120, 1036 (C-O), 875, 840, 828, 780, 759, 725 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (13), 222 (13), 255 (10), 302 (4). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.14 д (3H, Me), 1.37 д (6, Me₂C), 1.55-2.25 м (15H, Ad), 2.70-3.07 м (2H, 2CH), 3.89 с (3H, MeO), 6.92-7.55 м (3H, C₆H₃), 8.13 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 75.28; H 8.70; N 3.57. *M* 375.0. C₂₄H₃₃NO₃. Вычислено, %: C 75.16; H 8.67; N 3.65. *M* 383.5.

³): 209 (13), 222 (13), 254 (10), 302 (4). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 т (3H, Me), 1.80 д (3H, Me), 1.30-2.15 м [25H, (CH₂)₅ и Ad], 2.62 т (2H, CH₂), 2.79 к (1H, CH), 3.89 с (3H, MeO), 6.95-7.50 м (3H, C₆H₃), 8.16 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 76.86; H 9.54; N 2.99. M 421.7. C₂₈H₄₁NO₃. Вычислено, %: C 76.50; H 9.40; N 3.19. M 439.6.

4-Каприноилокси-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIз). Выход 86%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3074, 3003 (=CH и CH_{Ar}), 2960, 2924, 2906, 2849 (CH_{Alk}), 1766 (C=O), 1646 (C=N), 1601, 1509, 1465, 1453, 1417, 1377 (Ar), 1273, 1197, 1139, 1094, 1036 (C-O), 877, 845, 837, 785, 760, 720 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε 10⁻³): 209 (13), 222 (13), 254 (10), 302 (4). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 т (3H, Me), 1.78 д (3H, Me), 1.30-2.15 м [29H, (CH₂)₇ и Ad], 2.63 т (2H, CH₂), 2.78 к (1H, CH), 3.89 с (3H, MeO), 6.95-7.50 м (3H, C₆H₃), 8.16 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 77.32; H 9.87; N 2.68. M 449.5. C₃₀H₄₅NO₃. Вычислено, %: C 77.04; H 9.70; N 2.99. M 467.7.

4-Стеарилокси-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIи). Выход 80%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3075, 3003 (=CH и CH_{Ar}), 2955, 2922, 2850 (CH_{Alk}), 1766 (C=O), 1644 (C=N), 1600, 1507, 1465, 1455, 1416, 1380 (Ar), 1273, 1197, 1151, 1137, 1114, 1040 (C-O), 875, 845, 835, 815, 785, 755, 720 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε 10⁻³): 209 (12), 222 (12), 254 (10), 304 (4). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.91 т (3H, Me), 1.80 д (3H, Me), 1.28-2.20 м [45H, (CH₂)₁₅ и Ad], 2.64 т (2H, CH₂), 2.79 к (1H, CH), 3.89 с (3H, MeO), 6.95-7.52 м (3H, C₆H₃), 8.17 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 80.06; H 10.82; N 2.23. M 560.3. C₃₈H₆₁NO₃. Вычислено, %: C 78.71; H 10.60; N 2.42. M 579.9.

4-Метакрилоилокси-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIк). Выход 80%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3100, 3080, 3040, 3020 (=CH и CH_{Ar}), 2966, 2940, 2904, 2847 (CH_{Alk}), 1741 (C=O), 1645 (C=N), 1600, 1504, 1464, 1452, 1417, 1379 (Ar), 1290, 1272, 1201, 1126, 1035 (C-O), 880, 820, 780, 745, 730 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε 10⁻³): 208 (16), 221 (16), 255 (11), 302 (4). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.30 д (3H, Me), 1.50-2.10 м (18H, Me и Ad), 2.82 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 5.76 м и 6.40 м (1H и 1H, =CH₂), 6.95-7.50 м (3H, C₆H₃), 8.14 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 75.78; H 8.38; N 3.41. M 369.2. C₂₄H₃₁NO₃. Вычислено, %: C 75.56; H 8.19; N 3.67. M 381.5.

4-Фенилацетилокси-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIл). Выход 80%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090, 3085, 3040, 2004 (=CH и CH_{Ar}), 2966, 2935, 2903, 2846 (CH_{Alk}), 1765 (C=O), 1645 (C=N), 1601, 1508, 1464, 1454, 1417, 1380 (Ar), 1274, 1234, 1197, 1154, 1119, 1033 (C-O), 900, 872, 840, 828, 785, 760, 730, 702 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε 10⁻³): 210 (20), 220 (14), 256 (10), 303 (4). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.31 д (3H, Me), 1.52-2.14 м (15H, Ad), 2.84 к (1H, CH), 3.82 с (2H, CH₂), 3.90 с (3H, MeO), 6.98-7.55 м (8H, C₆H₃ и C₆H₅), 8.20 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 78.21; H 7.75; N 3.14. M 419.0. C₂₈H₃₃NO₃. Вычислено, %: C 77.93; H 7.71; N 3.25. M 431.6.

3-Фенилбутилокси-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (ПМ). Выход 83%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3080, 3042, 2004 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2966, 2937, 2904, 2846 (CH_{Alk}), 1763 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{N}$), 1601, 1508, 1464, 1452, 1417, 1379 (Ar), 1274, 1197, 1155, 1132, 1035 ($\text{C}-\text{O}$), 876, 835, 765, 740, 700 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 210 (20), 220 (14), 256 (9), 302 (4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.31 д (3H, Me), 1.42 д (3H, Me), 1.54-2.14 м (15H, Ad), 2.65-3.15 м (3H, CH и CH_2), 3.43 м (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 7.00-7.55 м (8H, C_6H_3 и C_6H_5), 8.20 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 78.81; H 8.32; N 2.88. M 444.7. $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 78.40; H 8.11; N 3.05. M 459.6.

4-Бензоилокси-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (ПН). Выход 90%, т. пл. 132-133°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3080, 3060, 3002 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2980, 2965, 2935, 2916, 2885, 2848, 2812 (CH_{Alk}), 1746 ($\text{C}=\text{O}$), 1642 ($\text{C}=\text{N}$), 1601, 1569, 1514, 1469, 1447, 1417, 1380 (Ar), 1294, 1271, 1241, 1194, 1161, 1110, 1092, 1033 ($\text{C}-\text{O}$), 864, 815, 780, 765, 750, 740, 708 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (33), 220 (21), 255 (16), 298 (6). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.32 д (3H, Me), 1.52-2.14 м (15H, Ad), 2.84 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 7.15-8.20 м (8H, C_6H_3 и C_6H_5), 8.21 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 77.84; H 7.56; N 3.18. M 409.3. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 77.68; H 7.48; N 3.35. M 417.5.

4-(4-Метилбензоилокси)-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (ПЮ). Выход 91%, т. пл. 126-127°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3078, 3040, 3012 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2977, 2935, 2901, 2845 (CH_{Alk}), 1731 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{N}$), 1612, 1603, 1514, 1445, 1420, 1395 (Ar), 1293, 1269, 1202, 1165, 1115, 1076, 1067, 1040, 1019 ($\text{C}-\text{O}$), 875, 835, 830, 815, 790, 748, 720 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (34), 222 (20), 255 (24), 300 (5). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.32 д (3H, Me), 1.50-2.14 м (15H, Ad), 2.45 с (3H, Me), 2.84 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 7.10-8.12 м (7H, C_6H_3 и C_6H_4), 8.21 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 78.12; H 7.80; N 3.09. M 420.5. $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 77.93; H 7.71; N 3.25. M 431.6.

4-(4-Хлорбензоилокси)-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (ПН). Выход 86%, т. пл. 110-111°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3080, 3040, 3002 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2972, 2937, 2902, 2846, 2814 (CH_{Alk}), 1732 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{N}$), 1602, 1593, 1515, 1488, 1466, 1446, 1401, 1372 (Ar), 1294, 1266, 1195, 1160, 1109, 1071, 1033, 1014 ($\text{C}-\text{O}$); 870, 852, 814, 776, 754, 740, 714, 685 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (34), 220 (24), 254 (25), 300 (5). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.32 д (3H, Me), 1.54-2.16 м (15H, Ad), 2.84 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 7.14-8.24 м (7H, C_6H_3 и C_6H_4), 8.22 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 71.96; H 6.84; Cl 7.49; N 2.88. M 438.1. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{ClNO}_3$. Вычислено, %: C 71.75; H 6.69; Cl 7.84; N 3.10. M 452.0.

4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (ПР) Выход 86%, т. пл. 130-131°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3080, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2970, 2935, 2903, 2845, 2820 (CH_{Alk}), 1753

(C=O), 1644 (C=N), 1600, 1582, 1556, 1513, 1467, 1446, 1375 (Ar), 1292, 1196, 1161, 1148, 1108, 1085, 1032 (C-O), 868, 840, 830, 815, 785, 775, 761, 730, 678 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 210 (38), 223 (30), 254 (16), 300 (6). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.32 д (3H, Me), 1.55-2.16 м (15H, Ad), 2.85 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 7.11-8.48 м (6H, 2C₆H₃), 8.23 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 66.91; H 6.12; Cl 14.18; N 2.50. *M* 471.2. C₂₇H₃₉Cl₂NO₃. Вычислено, %: C 66.67; H 6.01; Cl 14.58; 2.88. *M* 486.4.

4-(4-Бромбензоилокси)-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIc). Выход 92%, т. пл. 133-134°C (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3065, 3040, 3003 (=CH и CH_{Ar}), 2980, 2930, 2902, 2843, 2813 (CH_{Alk}), 1740 (C=O), 1646 (C=N), 1602, 1590, 1514, 1448, 1420, 1399, 1375 (Ar), 1293, 1265, 1202, 1158, 1108, 1071, 1032, 1011 (C-O), 869, 850, 820, 800, 780, 760, 749, 730, 681 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 207 (38), 223 (28), 254 (24), 300 (6). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.32 д (3H, Me), 1.53-2.16 м (15H, Ad), 2.84 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 7.18-8.24 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.22 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 65.57; H 6.20; Br 15.86; N 2.52. *M* 478.3. C₂₇H₃₀BrNO₃. Вычислено, %: C 65.32; H 6.09; Br 16.10; 2.82. *M* 496.4.

4-(3-Нитробензоилокси)-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIт). Выход 84%, т. пл. 152-153°C (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3040, 3004 (=CH и CH_{Ar}), 2990, 2980, 2930, 2906, 2846, 2815 (CH_{Alk}), 1742 (C=O), 1646 (C=N), 1620, 1604, 1592, 1512, 1469, 1450, 1442, 1420, 1373 (Ar), 1530, 1346 (NO₂), 1290, 1259, 1196, 1157, 1116, 1027 (C-O), 863, 812, 785, 770, 716, 703 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 205 (37), 220 (38), 260 (19), 300 (7). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.15 д (3H, Me), 1.55-2.15 м (15H, Ad), 2.79 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 7.05-9.10 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.19 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 70.32; H 6.58; N 5.98. *M* 451.7. C₂₇H₃₀N₂O₅. Вычислено, %: C 70.11; H 6.54; N 6.06. *M* 462.5.

4-Метилкарбонат-3-метоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил] амин (IIIу). Выход 85%, т. пл. 101-102°C (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3040, 3003 (=CH и CH_{Ar}), 2975, 2940, 2900, 2846 (CH_{Alk}), 1774 (C=O), 1643 (C=N), 1602, 1513, 1449, 1414, 1374 (Ar), 1292, 1254, 1198, 1164, 1113, 1092, 1059, 1033 (C-O), 880, 850, 840, 820, 776, 740 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (13), 222 (13), 255 (10), 302 (4). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.13 д (3H, Me), 1.52-2.12 м (15H, Ad), 2.74 к (1H, CH), 3.90 с (6H, 2MeO), 6.90-7.50 м (3H, C₆H₃), 8.10 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 71.38; H 7.95; N 3.52. *M* 362.8. C₂₂H₂₉NO₄. Вычислено, %: C 71.13; H 7.87; N 3.77. *M* 371.5.

3-Метокси-4-этилкарбонатфенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IIIф). Выход 86%, т. пл. 74-75°C (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3060, 3040, 3005 (=CH и CH_{Ar}), 2979, 2968, 2908, 2848 (CH_{Alk}), 1765 (C=O), 1646 (C=N), 1604, 1591, 1517, 1467, 1450, 1419, 1369 (Ar), 1302, 1262, 1210, 1166, 1112, 1092, 1064, 1033 (C-O), 878, 830, 819, 785, 773, 760 (CH_{Ar}). УФ спектр,

$\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (13), 220 (13), 255 (10), 302 (4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.13 д (3H, Me), 1.30 т (3H, Me), 1.54-2.12 м (15H, Ad), 2.74 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 4.30 к (2H, CH₂), 6.90-7.52 м (3H, C₆H₃), 8.10 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 71.85; H 8.21; N 3.41. *M* 373.0. C₂₃H₃₁NO₄. Вычислено, %: C 71.66; H 8.10; N 3.63. *M* 385.5.

4-Гидрокси-3-этоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IVa).

Выход 86%, т. пл. 58-59°C (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3410 (OH), 3060, 3008 (=CH и CH_{Ar}), 2976, 2930, 2902, 2845 (CH_{Alk}), 1643 (C=N), 1593, 1514, 1440, 1360 (Ar), 1280, 1238, 1187, 1154, 1124, 1040 (C-O), 870, 823, 814, 780, 740 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (11), 224 (10), 270 (10), 300 (6). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.12 д (3H, Me), 1.60 т (3H, Me), 1.50-2.15 м (15H, Ad), 2.80 к (1H, CH), 4.22 к (2H, CH₂), 6.70 уш. с (1H, OH), 6.80-7.50 м (3H, C₆H₃), 8.11 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 77.24; H 9.12; N 4.06. *M* 319.5. C₂₁H₂₉NO₂. Вычислено, %: C 77.03; H 8.93; N 4.28. *M* 327.5.

4-Метокси-3-этоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IVб).

Выход 89%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3078, 3040, 3005 (=CH и CH_{Ar}), 2977, 2937, 2903, 2846 (CH_{Alk}), 1642 (C=N), 1601, 1585, 1513, 1441, 1390, 1360 (Ar), 1265, 1236, 1167, 1138, 1092, 1031 (C-O), 873, 811, 773, 763 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (12), 224 (11), 270 (10), 305 (6). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.12 д (3H, Me), 1.50 т (3H, Me), 1.51-2.05 м (15H, Ad), 2.69 к (1H, CH), 3.91 с (3H, MeO), 4.16 к (2H, CH₂), 6.80-7.45 м (3H, C₆H₃), 8.09 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 77.65; H 9.16; N 3.87. *M* 329.7. C₂₂H₃₁NO₂. Вычислено, %: C 77.38; H 9.15; N 4.10. *M* 341.5.

4-Ацетилокси-3-этоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IVв).

Выход 88%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3040, 3009 (=CH и CH_{Ar}), 2978, 2937, 2903, 2846 (CH_{Alk}), 1768 (C=O), 1644 (C=N), 1601, 1592, 1510, 1440, 1368 (Ar), 1275, 1197, 1164, 1120, 1042 (C-O), 901, 875, 842, 815, 790, 770, 760 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 209 (12), 222 (13), 254 (10), 300 (5). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.12 д (3H, Me), 1.48 т (3H, Me), 1.52-2.15 м (15H, Ad), 2.32 с (3H, Me), 2.83 к (1H, CH), 4.15 к (2H, CH₂), 6.92-7.52 м (3H, C₆H₃), 8.13 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 74.96; H 8.53; N 3.50. *M* 355.2. C₂₃H₃₁NO₃. Вычислено, %: C 74.76; H 8.46; N 3.79. *M* 369.5.

4-Пропионилокси-3-этоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (VIz). Выход 89%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3045, 3005 (=CH и CH_{Ar}), 2979, 2945, 2904, 2847 (CH_{Alk}), 1768 (C=O), 1645 (C=N), 1601, 1508, 1448, 1431, 1392, 1360 (Ar), 1272, 1182, 1138, 1121, 1077, 1043 (C-O), 885, 826, 817, 790, 770, 755 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 207 (12), 222 (13), 254 (10), 301 (5). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.05-1.55 м (9H, 3Me), 1.50-2.08 м (15H, Ad), 2.45-2.95 м (3H, CH и CH₂), 4.12 к (2H, CH₂), 6.94-7.48 м (3H, C₆H₃), 8.13 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 75.31; H 8.75; N 3.30. *M* 369.9. C₂₄H₃₃NO₃. Вычислено, %: C 75.16; H 8.67; N 3.65. *M* 383.5.

4-Бутироокси-3-этоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин

(VIд). Выход 85%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3040, 3010 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2968, 2929, 2904, 2847 (CH_{Alk}), 1766 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{N}$), 1601, 1588, 1507, 1448, 1431, 1382 (Ar), 1272, 1146, 1120, 1092, 1042 ($\text{C}-\text{O}$), 876, 831, 790, 775, 758, 740 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 207 (12), 223 (12), 254 (10), 302 (5). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.85-1.55 м (9H, 3Me), 1.40-2.09 м (17H, CH_2 и Ad), 2.25-2.90 м (3H, CH и CH_2), 4.12 к (2H, CH_2), 6.90-7.50 м (3H, C_6H_3), 8.11 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 75.72; H 8.97; N 3.28. *M* 386.5. $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 75.53; H 8.87; N 3.52. *M* 397.6.

4-Изобутироокси-3-этоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (VIe).

Выход 84%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3040, 3010 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2978, 2930, 2904, 2847 (CH_{Alk}), 1746 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{N}$), 1601, 1590, 1505, 1469, 1449, 1431, 1387 (Ar), 1272, 1163, 1121, 1092, 1042 ($\text{C}-\text{O}$), 864, 814, 790, 780, 764, 745 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 209 (13), 221 (13), 255 (10), 300 (4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 д (3H, Me), 1.24 д (6H, Me_2C), 1.47 т (3H, Me), 1.55-2.10 м (15H, Ad), 2.75-3.00 м (2H, 2CH), 4.12 к (2H, CH_2), 6.92-7.50 м (3H, C_6H_3), 8.14 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 75.66; H 8.87; N 3.31. *M* 384.8. $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 75.53; H 8.87; N 3.52. *M* 397.6.

4-Изовалероилокси-3-этоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (VIж).

Выход 84%, стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3075, 3040, 3008 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2975, 2963, 2940, 2904, 2847 (CH_{Alk}), 1764 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{N}$), 1602, 1507, 1450, 1430, 1361 (Ar), 1288, 1272, 1150, 1120, 1092, 1043 ($\text{C}-\text{O}$), 875, 830, 790, 770, 755, 740 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 209 (12), 222 (13), 254 (10), 300 (5). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.93 д (3H, Me), 1.08 д (6H, Me_2C), 1.48 т (3H, Me), 1.55-2.16 м (17H, CH_2 и Ad), 2.60-3.10 м (2H, 2CH), 4.12 к (2H, CH_2), 6.90-7.50 м (3H, C_6H_3), 8.14 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 76.10; H 9.22; N 3.04. *M* 397.6. $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 75.87; H 9.06; N 3.40. *M* 411.6.

4-(4-Метилбензоилокси)-3-этоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IVз).

Выход 91%, т. пл. 122-123°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3078, 3040, 3012 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2977, 2935, 2901, 2845 (CH_{Alk}), 1731 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{N}$), 1612, 1603, 1514, 1445, 1420, 1395 (Ar), 1293, 1269, 1202, 1165, 1115, 1076, 1067, 1040, 1019 ($\text{C}-\text{O}$), 875, 835, 830, 815, 790, 748, 720 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (33), 223 (20), 254 (24), 300 (5). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.32 д (3H, Me), 1.49 т (3H, Me), 1.50-2.14 м (15H, Ad), 2.45 с (3H, Me), 2.84 к (1H, CH), 4.14 к (2H, CH_2), 7.10-8.12 м (7H, C_6H_3 и C_6H_4), 8.21 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 78.35; H 8.13; N 2.85. *M* 431.6. $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 78.17; H 7.92; N 3.14. *M* 445.6.

4-Метилкарбонат-3-этоксифенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IVи).

Выход 87%, стеклообразное вещество. ИК спектр,

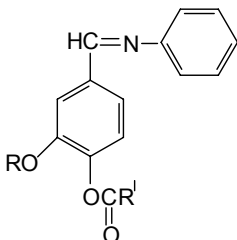
ν , см^{-1} : 3075, 3055, 3012 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2979, 2035, 2903, 2847 (CH_{Alk}), 1771 ($\text{C}=\text{O}$), 1644 ($\text{C}=\text{N}$), 1602, 1593, 1511, 1440, 1380 (Ar), 1276, 1256, 1206, 1168, 1122, 1090, 1065, 1042 ($\text{C}-\text{O}$), 880, 812, 776, 760, 740 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 209 (13), 222 (13), 254 (10), 302 (4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.13 д (3H, Me), 1.47 т (3H, Me), 1.47-2.15 м (15H, Ad), 2.86 к (1H, CH), 3.90 с (3H, MeO), 4.15 к (2H, CH_2), 6.90-7.55 м (3H, C_6H_3), 8.12 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 71.94; H 8.18; N 3.37. M 376.8. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 71.66; H 8.10; N 3.63. M 385.5.

3-Этокси-4-этилкарбонатфенилметиле[1-(1-адамантил)этил]амин (IVк). Выход 85%, т. пл. 102-103°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3075, 3060, 3015 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}), 2986, 2971, 2940, 2930, 2909, 2895, 2847, 2820 (CH_{Alk}), 1760 ($\text{C}=\text{O}$), 1646 ($\text{C}=\text{N}$), 1601, 1591, 1515, 1477, 1448, 1421, 1398, 1368 (Ar), 1307, 1293, 1260, 1207, 1170, 1116, 1063, 1039 ($\text{C}-\text{O}$), 878, 840, 820, 805, 790, 777, 765 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 208 (12), 221 (13), 254 (10), 301(4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.25-1.55 м (9H, 3Me), 1.45-2.15 м (15H, Ad), 2.85 к (1H, CH), 3.95-4.50 м (4H, 2 CH_2), 6.90-7.50 м (3H, C_6H_3), 8.12 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 72.46; H 8.45; N 3.17. M 387.1. $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 72.15; H 8.32; N 3.51. M 399.5.

Более подробно материалы подглавы 3.4. изложены в работе [66].

3.5. Азометины – производные анилина

Анилин, впервые полученный Унфердорбеном О. в 1826 г. при перегонке индиго с известью, стал родоначальником целой отрасли промышленности – производства анилиновых красителей [210].



R = Me, R¹ = Et **1**, Pr **2**, Me₂CH **3**, Me(CH₂)₆ **4**, Me(CH₂)₇ **5**, Me(CH₂)₈ **6**, Me(CH₂)₁₆ **7**, H₂C=Me **8**, *цикло*-C₆H₁₁ **9**, C₆H₅CH₂ **10**, C₆H₅C(Me)HCH₂ **11**, Z-C₆H₅C(H)=C(C≡N) **12**, C₆H₅ **13**, 4-ClC₆H₄ **14**, 2,4-Cl₂C₆H₃ **15**, 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂ **16**, 4-BrC₆H₄ **17**, 3-O₂NC₆H₄ **18**, 3,5-(O₂N)₂C₆H₃ **19**, MeO **20**, EtO **21**; R = Et, R¹ = Me **22**, Et **23**, Pr **24**, Me₂CH **25**, Me₂CHCH₂ **26**, Me(CH₂)₄ **27**, Me(CH₂)₈ **28**, Me(CH₂)₁₁ **29**, Me(CH₂)₁₆ **30**, *цикло*-C₆H₁₁ **31**, *транс*-C₆H₅C(H)=C(H) **32**, Z-C₆H₅C(H)=C(C≡N) **33**, 4-MeC₆H₄ **34**, 2,4-Cl₂C₆H₃ **35**, 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂ **36**, 4-O₂NC₆H₄ **37**, 3,5-(O₂N)₂C₆H₃ **38**, MeO **39**, EtO **40**.

При конденсации сложных эфиров ванилина и ваниляля с анилином в абсолютном метаноле нами были получены соответствующие *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(фенил)амины **1-40**, содержащие простые и сложноэфирные группы, с препаративным выходом 85-95%. Чистота полученных соединений по данным спектроскопии ЯМР ¹H, составила 98±1 %.

Жидкие или легкоплавкие сложные эфиры ванилина и ваниляля легко взаимодействуют с анилином и без растворителя. Путем простого смешения стехиометрических количеств соответствующего альдегида и анилина, и осторожного нагревания полученной смеси до 60-80°C, нами были получены азометины **1-9**, **20-30**, **39**, **40** с количественным выходом 99±1 % и чистотой 95±2 %.

Методика синтеза соединений **1-40** аналогична описанной в Главах 3.1-3.4. Полученные соединения **1-40** представляют собой бесцветные или слабо окрашенные кристаллические соединения, имеющие четкую температуру плавления. Азометины не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение азометинов **1-40** доказано данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 14.), ИК, УФ и спектров ЯМР ¹H.

В ИК спектрах азометинов **1-40** присутствуют полосы поглощения связей C-H_{Ar} в области 3100-3000, 780-680; C-H_{Alk} - 2990-2830; C=O - 1770-1740; C=N - 1630-1627; C-C_{аром.} - 1600-1315; C-O - 1280-1035 см⁻¹. В ИК спектрах соединений **18, 19, 37, 38** наличие групп NO₂ подтверждается характеристичными полосами поглощения в области 1541-1525 и 1349-1343 см⁻¹. В ИК спектрах соединений **12, 33** наличие групп C≡N подтверждается полосой поглощения в области 2225-2224 см⁻¹.

В УФ спектрах соединений **1-40** присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 202 (4.52), 221 (4.36), 269 (4.18), 316 (4.08), обусловленные *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(фенил)аминовыми фрагментами.

В спектрах ЯМР ¹H азометинов **1-21** сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-3.92 м.д., в спектрах соединений **22-40** сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.40-1.70 м.д. (Me) и квартета - 4.00-4.50 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов азометинов **1-40** располагаются в области 7.05-7.75 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглетов при 8.35-8.47 м.д., что характерно для *E*-изомеров азометинов [200].

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ¹H азометинов **1-40** присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп [1-7].

С целью подтверждения приписанной *E*-конфигурации синтезированным азометинам, нами были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f) *E*- и *Z*-конфигурационных изомеров азометинов **1, 13, 22, 34**. Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов. Были получены следующие значения (H_f , ккал/моль) для *E*-изомеров (в скобках приведены значения H_f для изомерных им *Z*-азометинов): -53.1 (-52.1) **1**, -11.6 (-10.9) **13**, -53.5 (-53.3) **22**, -28.2 (-27.4) **34**. Квантово-химические расчеты показали, что *E*-конфигурация на 0.2-1.0 ккал/моль энергетически более предпочтительна, чем *Z*-конфигурация.

Таблица 14.

Свойства азометинов на основе анилина **1-40.**

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		
			С	Н	N
1	88	43-44	72.39	6.14	4.78
2	90	21-22	73.06	6.59	4.50
3	92	47-48	72.96	6.49	4.52
4	94	25-26	74.88	7.78	3.83
5	91	20-21	75.35	8.08	3.62
6	95	20-21	75.80	8.31	3.60
7	90	63-64	78.03	9.70	2.57
8	85	62-63	73.37	5.83	4.61
9	89	96-97	74.95	7.00	3.97
10	90	50-51	76.84	5.62	3.83
11	91	47-48	77.53	6.43	3.48
12	88	182-183	75.65	4.97	7.06
13	95	108-109	76.39	5.29	3.95
14^{a)}	92	127-128	69.20	4.56	3.54
15^{b)}	93	105-106	63.29	3.98	3.25
16^{b)}	88	122-123	61.78	4.12	2.90
17^{r)}	94	132-133	61.48	3.93	3.41
18	93	128-129	67.15	4.35	7.14
19	95	192-193	60.01	3.68	9.52
20	88	76-77	67.77	5.36	4.70
21	86	48-49	68.38	5.80	4.47
22	90	37-38	72.34	6.05	4.80
23	85	71-72	72.99	6.48	4.47
24	87	16-17	73.56	6.90	4.18
25	88	63-64	73.54	6.92	4.24
26	91	72-73	74.05	7.22	4.05
27	90	28-29	74.50	7.52	3.91
28	93	27-28	76.19	8.45	3.32
29	92	57-58	76.98	9.03	2.96
30	89	56-57	78.34	9.76	2.65
31	90	76-77	75.43	7.28	3.80
32	92	110-111	77.85	5.79	3.63
33	91	152-153	76.03	5.19	6.84
34	89	113-114	77.00	5.90	3.79
35^{l)}	93	118-119	64.04	4.21	3.07
36^{c)}	90	113-114	62.29	4.52	2.88

37	91	131-132	67.87	4.78	6.87
38	89	187-188	60.94	4.10	9.36
39	85	37-38	68.47	5.83	4.32
40	90	101-102	69.35	6.18	4.14

Продолжение таблицы 14.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
1	$C_{17}H_{17}NO_3$	72.07	6.05	4.94	275.6	283.3
2	$C_{18}H_{19}NO_3$	72.71	6.44	4.71	285.8	297.4
3	$C_{18}H_{19}NO_3$	72.71	6.44	4.71	289.1	297.4
4	$C_{22}H_{27}NO_3$	74.76	7.70	3.96	340.7	353.5
5	$C_{23}H_{29}NO_3$	75.17	7.95	3.81	354.2	367.5
6	$C_{24}H_{31}NO_3$	75.56	8.19	3.67	365.0	381.5
7	$C_{32}H_{47}NO_3$	77.85	9.59	2.84	480.6	493.7
8	$C_{18}H_{17}NO_3$	73.20	5.80	4.74	278.4	295.3
9	$C_{21}H_{23}NO_3$	74.75	6.87	4.15	328.3	337.4
10	$C_{22}H_{19}NO_3$	76.50	5.54	4.06	337.3	345.4
11	$C_{24}H_{23}NO_3$	77.19	6.21	3.75	358.9	373.5
12	$C_{24}H_{18}N_2O_3$	75.38	4.74	7.33	365.8	382.4
13	$C_{21}H_{17}NO_3$	76.12	5.17	4.23	322.5	331.4
14^{а)}	$C_{21}H_{16}ClNO_3$	68.95	4.41	3.83	351.4	365.8
15^{б)}	$C_{21}H_{15}Cl_2NO_3$	63.02	3.78	3.50	386.3	400.3
16^{в)}	$C_{22}H_{17}Cl_2NO_4$	61.41	3.98	3.26	418.7	430.3
17^{г)}	$C_{21}H_{16}BrNO_3$	61.48	3.93	3.41	402.6	410.3
18	$C_{21}H_{16}N_2O_5$	67.02	4.28	7.44	365.1	376.4
19	$C_{21}H_{15}N_3O_7$	59.86	3.59	9.97	408.8	421.4
20	$C_{16}H_{15}NO_4$	67.36	5.30	4.91	272.4	285.3
21	$C_{17}H_{17}NO_4$	68.22	5.72	4.68	289.6	299.3
22	$C_{17}H_{17}NO_3$	72.07	6.05	4.94	275.0	283.3
23	$C_{18}H_{19}NO_3$	72.71	6.44	4.71	290.4	297.4
24	$C_{19}H_{21}NO_3$	73.29	6.80	4.50	303.7	311.4
25	$C_{19}H_{21}NO_3$	73.29	6.80	4.50	304.2	311.4
26	$C_{20}H_{23}NO_3$	73.82	7.12	4.30	316.4	325.4
27	$C_{21}H_{25}NO_3$	74.31	7.42	4.13	330.1	339.4
28	$C_{25}H_{33}NO_3$	75.92	8.41	3.54	381.5	395.5
29	$C_{28}H_{39}NO_3$	76.85	8.98	3.20	428.7	437.6
30	$C_{33}H_{49}NO_3$	78.06	9.73	2.76	489.8	507.8
31	$C_{22}H_{25}NO_3$	75.19	7.17	3.99	340.9	351.4

32	$C_{24}H_{21}NO_3$	77.61	5.70	3.77	362.0	371.4
33	$C_{25}H_{20}N_2O_3$	75.74	5.08	7.07	380.3	396.4
34	$C_{23}H_{21}NO_3$	76.86	5.89	3.90	350.2	359.4
35^{а)}	$C_{22}H_{17}Cl_2NO_3$	63.78	4.14	3.38	401.4	414.3
36^{в)}	$C_{23}H_{19}Cl_2NO_4$	62.18	4.31	3.15	428.6	444.3
37	$C_{22}H_{16}N_2O_5$	67.69	4.65	7.18	376.7	390.4
38	$C_{22}H_{17}N_3O_7$	60.69	3.94	9.65	421.9	435.4
39	$C_{17}H_{17}NO_4$	68.22	5.72	4.68	291.5	299.3
40	$C_{18}H_{19}NO_4$	69.00	6.11	4.47	302.8	313.4

Примечания. а) Найдено Cl, %: 9.45. Вычислено Cl, %: 9.69; б) Найдено Cl, %: 17.48. Вычислено Cl, %: 17.71; в) Найдено Cl, %: 16.20. Вычислено Cl, %: 16.48; г) Найдено Br, %: 19.09. Вычислено Br, %: 19.48; д) Найдено Cl, %: 16.92. Вычислено Cl, %: 17.12; е) Найдено Cl, %: 15.70. Вычислено Cl, %: 15.96.

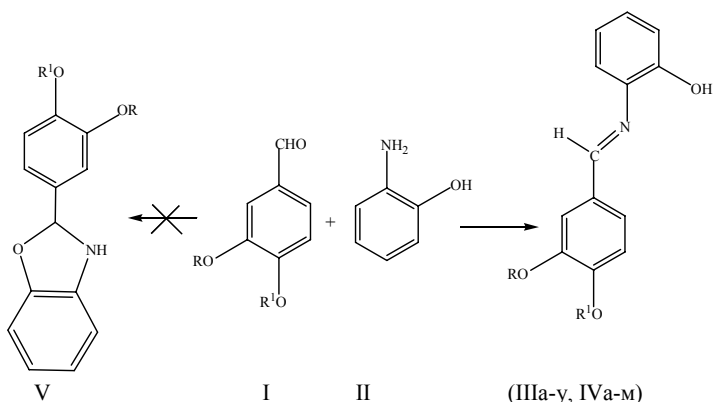
Более подробно материалы подглавы 3.5. изложены в работах [65, 67].

3.6. Азометины – производные 2-аминофенола

При конденсации ванилина, ванилаля, их простых и сложных эфиров (I) с 2-аминофенолом (II) в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя были получены ароматические азометины (основания Шиффа) (IIIа-у, IVа-м) с препаративными выходами 86-91%. Реакция завершалась за 10-15 мин, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп (Таблица 15.).

Жидкие или легкоплавкие альдегиды ванилинового ряда легко взаимодействуют с 2-аминофенолом (II) и без растворителя. Путем простого смешения стехиометрических количеств этих соединений и осторожного нагревания полученной смеси до 60-80°C, были получены азометины (IIIа-м,т,у, IVа-и,л,м) с количественным выходом 99±1 % и чистотой 92±2%, которой вполне достаточно для получения нанополенок азометинов методом термовакuumного напыления. При этом происходит их очистка до чистоты не менее 99%. Следует отметить, что введение гидроксильной группы в молекулы азометинов значительно увеличивает адгезию нанополенок к поверхности полярных подложек (стекло, кварц, ситалл).

Таким образом, при проведении реакции конденсации в метаноле, наблюдается незначительное снижение выхода целевых азометинов, но достигается более высокая чистота полученных соединений. Получение азометинов без использования растворителя приводит к увеличению выхода и значительно упрощает процесс их выделения.



III, R = Me, R¹ = H (а), Me (б), EtC(O) (в), PrC(O) (г), Me₂CHC(O) (д), Me(CH₂)₆C(O) (е), Me(CH₂)₈C(O) (ж), Me(CH₂)₁₆C(O) (з), H₂C=CMeC(O) (и), C₆H₅CH₂C(O) (к), C₆H₅C(Me)HCH₂C(O) (л), C₆H₅C(O) (м), 4-ClC₆H₄C(O) (н), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O) (о), 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂C(O) (п), 4-BrC₆H₄C(O) (р), 3-O₂NC₆H₄C(O) (с), MeOC(O) (т), EtOC(O) (у); IV, R = Et, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me₂CHCH₂C(O) (ж), Me(CH₂)₁₁C(O) (з), 4-MeC₆H₄C(O) (и), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O) (к), MeOC(O) (л), EtOC(O) (м).

Методика синтеза соединений (IIIa-y, IVa-m) аналогична описанной в подглавах 3.1-3.3.

Полученные соединения (IIIa-y, IVa-m) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные кристаллические соединения, имеющие четкую температуру плавления. Азометины не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. В ИК спектрах азометинов (IIIa-y, IVa-m) присутствуют полосы поглощения связей OH в области 3450-3380; C-H_{Ar} - 3100-3000, 780-680; C-H_{Alk} - 2990-2840; C=O - 1770-1740; C=N - 1630-1625; C-C_{аром.} - 1600-1380; C-O - 1285-1035 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (IIIс, IVк) наличие групп NO₂ подтверждается характеристичными полосами поглощения в области 1541-1525 и 1349-1343 см⁻¹.

Таблица 15.

Свойства азометинов на основе 2-аминофенола (IIIa-y, IVa-m).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			C	H	N
IIIa	87	28-29	79.45	5.53	5.44
IIIб	89	47-48	70.32	5.97	5.19
IIIв	86	51-52	68.46	5.85	4.60
IIIг	87	61-62	69.37	6.13	4.14
IIIд	89	66-67	69.41	6.24	4.09
IIIе	88	28-29	71.88	7.50	3.45
IIIж	90	25-26	72.69	7.93	3.32

Шз	86	42-43	75.72	9.35	2.51
Ши	90	83-84	69.64	5.62	4.18
Шк	89	32-33	73.40	5.45	3.58
Шл	88	67-68	74.21	5.97	3.37
Шм	91	127-128	72.95	4.90	3.65
Шн ^а	90	155-156	66.24	4.32	3.46
Шо ^б	91	121-122	60.87	3.69	3.02
Шп ^в	87	162-163	59.58	3.95	2.87
Шр ^г	91	162-163	59.45	3.82	2.89
Шс	90	151-152	64.51	4.15	6.94
Шт	86	64-65	64.02	5.21	4.26
Шу	88	43-44	64.99	5.48	4.20
Ва	87	30-31	70.28	5.96	5.12
Вб	89	117-118	71.03	6.49	4.80
Вв	90	24-25	68.34	5.86	4.23
Вг	89	76-77	69.29	6.14	4.09
Вд	88	32-33	69.88	6.63	3.95
Ве	86	56-57	70.01	6.59	3.98
Вж	86	65-66	70.52	6.88	3.75
Вз	87	30-31	74.28	8.84	2.76
Ви	91	97-98	73.92	5.64	3.51
Вк	90	221-222	58.83	3.88	8.98
Вл	86	46-47	64.90	5.49	4.20
Вм	86	47-48	65.72	5.93	4.04

Продолжение таблицы 15.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	О	найдено	вычислено
Ша	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃	69.12	5.39	5.76	231.7	243.3
Шб	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃	70.02	5.88	5.44	250.1	257.3
Шв	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	68.22	5.72	4.68	291.0	299.3
Шг	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	69.00	6.11	4.47	303.6	313.4
Шд	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	69.00	6.11	4.47	305.8	313.4
Ше	C ₂₂ H ₂₇ NO ₄	71.52	7.37	3.79	358.2	369.5
Шж	C ₂₄ H ₃₁ NO ₄	72.52	7.86	3.52	386.3	397.5
Шз	C ₃₂ H ₄₇ NO ₄	75.40	9.29	2.75	483.4	509.7
Ши	C ₁₈ H ₁₇ NO ₄	69.44	5.50	4.50	301.3	311.3
Шк	C ₃₂ H ₁₉ NO ₄	73.12	5.30	3.88	352.5	361.4
Шл	C ₂₄ H ₂₃ NO ₄	74.02	5.95	3.60	380.3	389.5

IIIм	C ₂₁ H ₁₇ NO ₄	72.61	4.93	4.03	328.4	347.4
IIIн ^а	C ₂₁ H ₁₆ ClNO ₄	66.06	4.22	3.68	367.7	381.8
IIIо ^б	C ₂₁ H ₁₅ Cl ₂ NO ₄	60.59	3.63	3.36	404.5	416.3
IIIп ^в	C ₂₂ H ₁₇ Cl ₂ NO ₅	59.21	3.84	3.14	431.9	446.3
IIIр ^г	C ₂₁ H ₁₆ BrNO ₄	59.17	3.87	3.29	410.4	426.3
IIIс	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₆	64.29	4.11	7.14	380.0	392.3
IIIг	C ₁₆ H ₁₅ NO ₅	63.78	5.02	4.65	291.2	301.3
IIIу	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	64.75	5.43	4.44	307.8	315.3
IVа	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃	70.02	5.88	5.44	250.3	257.3
IVб	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃	70.83	6.32	5.16	264.1	271.3
IVв	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	68.22	5.72	4.68	291.0	299.3
IVг	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	69.00	6.11	4.47	302.2	313.4
IVд	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69.71	6.47	4.28	319.7	327.4
IVе	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69.71	6.47	4.28	317.6	327.4
IVж	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄	70.36	6.79	4.10	326.8	341.4
IVз	C ₂₈ H ₃₉ NO ₄	74.14	8.67	3.09	439.7	453.6
IVи	C ₂₃ H ₂₁ NO ₄	73.58	5.64	3.73	366.2	375.4
IVк	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₈	58.54	3.80	9.31	436.6	451.4
IVл	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	64.75	5.43	4.44	307.9	315.3
IVм	C ₁₈ H ₁₉ NO ₅	65.64	5.81	4.25	320.1	329.4

Примечание. а) Найдено, Cl, %: 8.83. Вычислено Cl, %: 9.29. б) Найдено, Cl, %: 16.81. Вычислено Cl, %: 17.03. в) Найдено, Cl, %: 15.58. Вычислено Cl, %: 5.89. г) Найдено, Br, %: 18.46. Вычислено Br, %: 18.75.

В УФ спектрах соединений (IIIа-у, IVа-м) присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε)]: 204 (34000), 232 (14000), 282 (10000), 343 (10000), обусловленные *E*-3-алкокси-4-гидрокси(алкокси, ацилокси)фенилметил(2-гидроксифенил)аминовыми фрагментами.

В спектрах ЯМР ¹H азометинов (IIIа-у, IVб) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-3.92 м.д., в спектрах соединений (IVа-м) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.40-1.70 м.д. (Me) и квартета - 4.00-4.50 м.д. (CH₂). Сигналы группы OH проявляются в виде уширенного синглета в области 4.95-5.65 м.д. Сигналы ароматических протонов азометинов (IIIа-у, IVа-м) располагаются в области 6.60-7.70 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглетов при 8.55-8.65 м.д., что характерно для *E*-изомеров азометинов. Химический сдвиг этого протона в *Z*-изомере обычно находится в более слабом поле, примерно на 0.5 м.д., в результате попадания его в область дезэкранирования бензольного кольца 2-гидроксифениламинного фрагмента молекулы.

Таким образом, взаимодействие альдегидов ванилинового ряда (I) с 2-аминофенолом (II) протекает с образованием азометинов (IIIа-у, IVа-м) и не приводит к 2,3-дигидробензооксазолам (V). Попытки получения этим путем 2,3-

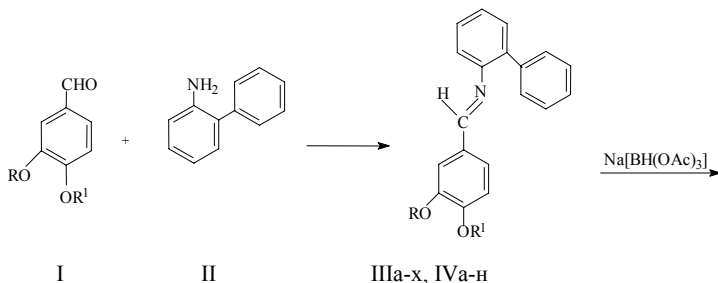
дигидробензооксазолов (V) оказались безуспешными, в отличие от 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов, легко получаемых при взаимодействии альдегидов ванилинового ряда (I) с 2-фенилендиамином [96].

С целью подтверждения приписанной *E*-конфигурации синтезированным азометинам, были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f) *E*- и *Z*-конфигурационных изомеров азометинов (IIIв,м, IVг) и изомерных им 2,3-дигидробензооксазолов (V). Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов. Были получены следующие значения (H_f , ккал/моль) для *E*-изомеров (в круглых скобках приведены значения H_f для изомерных им *Z*-азометинов, а в квадратных – соответствующих 2,3-дигидробензооксазолов): -93.8, (-92.7), [-97.3] (IIIв); -55.0, (-54.8), [-57.9] (IIIм); -101.4, (-101.2), [-103.6] (IVг). Квантово-химические расчеты показали, что *E*-конфигурация на 0.2-1.1 ккал/моль энергетически более предпочтительна, чем *Z*-конфигурация. И хотя 2,3-дигидробензооксазолы (V) термодинамически на 2.2-3.5 ккал/моль более устойчивы, чем *E*-азометины (IIIа-у, IVа-м), их образования в условиях реакции конденсации не происходит.

Более подробно материалы подглавы 3.5. изложены в работе [68].

3.7. Азометины – производные 2-бифениламина

Ароматические азометины ванилинового ряда представляют интерес для получения на их основе нанополенок и наноматериалов, что стимулирует усилия по разработке препаративного метода получения новых ароматических азометинов, содержащих гидроксильные, простые и сложноэфирные группы, полученных конденсацией ванилина, ваниляля и их простых и сложных эфиров (I) с 2-аминобифенилом (II) в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. Были получены ароматические азометины (основания Шиффа) (IIIа-х, IVа-н) с препаративными выходами 82-91%. Реакция завершалась за 10-15 мин, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп (Таблица 16.).



III, V, R = Me, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me(CH₂)₆C(O) (ж), Me(CH₂)₈C(O) (з), Me(CH₂)₁₆C(O) (и), H₂C=CMcC(O) (к), C₆H₅CH₂C(O) (л), C₆H₅CHMeCH₂C(O) (м), C₆H₅C(O) (н), 4-ClC₆H₄C(O) (о), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O) (п), 4-BrC₆H₄C(O) (р), 3-O₂NC₆H₄C(O) (с), MeOC(O) (т), EtOC(O) (у), ½[(O)C(CH₂)₂C(O)] (ф), *m*-HCB₁₀H₁₀CC(O) (х); IV, VI, R = Et, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me₂CHCH₂C(O) (ж), 4-MeC₆H₄C(O) (з), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O) (и), MeOC(O) (к), EtOC(O) (л), ½[(O)C(CH₂)₂C(O)] (м), *m*-HCB₁₀H₁₀CC(O) (н).

Строение синтезированных азометинов и вторичных аминов (IIIа-х, IVа-н) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 16.), спектров ИК и ЯМР ¹H. Соединения (IIIа-х, IVа-н) представляют собой окрашенные (преимущественно желтые) вязкие стекловидные или кристаллические вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне, не растворимые в воде и гексане. Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, чистота полученных соединений составляет 95±1%.

Таблица 16.

Свойства азометинов на основе 2-аминобифенила (IIIа-х, IVа-н).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			С	Н	N
IIIа	82	-	79.44	5.67	4.43
IIIб	88	-	79.63	6.12	4.15
IIIв	90	-	76.82	5.60	3.86
IIIг	89	82-83	77.09	6.01	3.72
IIIд	91	-	77.43	6.25	3.58
IIIе	91	-	77.45	6.19	3.54
IIIж	90	-	78.83	7.41	2.97
IIIз	87	55-56	79.04	7.79	2.85
IIIи	84	76-77	80.35	9.22	2.19
IIIк	82	-	77.82	5.76	3.54
IIIл	83	-	80.08	5.53	3.05
IIIм	85	73-74	80.44	6.16	2.76
IIIн	88	132-133	79.87	5.34	3.18
IIIо ^а	90	150-151	73.58	4.73	2.71
IIIп ^б	86	94-95	68.34	4.13	2.63
IIIр ^в	89	160-161	66.93	4.26	2.56
IIIс	91	64-65	71.92	4.55	5.84
IIIт	88	47-48	73.36	5.39	3.57
IIIу	88	101-102	73.83	5.72	3.48
IIIф	87	183-184	76.99	5.31	3.77

IIIx ^г	83	141-142	58.61	5.84	2.70
IVa	84	102-103	79.64	6.12	4.18
IVб	85	-	80.09	6.45	4.00
IVв	86	-	77.01	6.04	3.66
IVг	87	-	77.35	6.32	3.64
IVд	88	-	77.82	6.50	3.43
IVе	86	-	77.73	6.62	3.40
IVж	88	-	77.98	6.85	3.22
IVз	91	137-138	80.21	5.93	2.99
IVи	90	136-137	65.86	4.28	7.94
IVк	86	-	73.67	5.74	3.38
IVл	83	51-52	74.24	6.10	3.32
IVм	90	115-116	77.25	5.73	3.55
IVн ^а	89	90-91	59.43	6.17	2.54

Продолжение таблицы 16.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	N	найдено	вычислено
IIIa	C ₂₀ H ₁₇ NO ₂	79.19	5.65	4.62	292.8	303.4
IIIб	C ₂₁ H ₁₉ NO ₂	79.47	6.03	4.41	310.3	317.4
IIIв	C ₂₂ H ₁₉ NO ₃	76.50	5.54	4.06	338.1	345.4
IIIг	C ₂₃ H ₂₁ NO ₃	76.86	5.89	3.90	352.7	359.4
IIIд	C ₂₄ H ₂₃ NO ₃	77.19	6.21	3.75	365.0	373.5
IIIе	C ₂₄ H ₂₃ NO ₃	77.19	6.21	3.75	366.2	373.5
IIIж	C ₂₈ H ₃₁ NO ₃	78.29	7.27	3.26	421.3	429.6
IIIз	C ₃₀ H ₃₅ NO ₃	78.74	7.71	3.06	448.2	457.6
IIIи	C ₃₈ H ₅₁ NO ₃	80.10	9.02	2.46	557.4	569.8
IIIк	C ₂₄ H ₂₁ NO ₃	77.61	5.70	3.77	362.4	371.4
IIIл	C ₂₈ H ₂₃ NO ₃	79.79	5.50	3.32	415.9	421.5
IIIм	C ₃₀ H ₂₇ NO ₃	80.15	6.05	3.12	440.2	449.5
IIIн	C ₂₇ H ₂₁ NO ₃	79.59	5.19	3.44	398.6	407.5
IIIо ^а	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₃	73.38	4.56	3.17	429.0	441.9
IIIп ^б	C ₂₇ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	68.08	4.02	2.94	465.3	476.4
IIIр ^б	C ₂₇ H ₂₀ BrNO ₃	66.68	4.14	2.88	473.1	486.3

IIIc	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ₅	71.67	4.46	6.19	438.6	452.5
IIIг	C ₂₂ H ₁₉ NO ₄	73.12	5.30	3.88	354.2	361.4
IIIy	C ₂₃ H ₂₁ NO ₄	73.58	5.64	3.73	368.4	375.4
IIIф	C ₄₄ H ₃₆ N ₂ O ₆	76.73	5.27	4.07	669.8	688.8
IIIх ^г	C ₂₃ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	58.33	5.75	2.96	464.5	473.6
IVa	C ₂₁ H ₁₉ NO ₂	79.47	6.03	4.41	312.0	317.4
IVб	C ₂₂ H ₂₁ NO ₂	79.73	6.39	4.23	325.3	331.4
IVв	C ₂₃ H ₂₁ NO ₃	76.86	5.89	3.90	350.2	359.4
IVг	C ₂₄ H ₂₃ NO ₃	77.19	6.21	3.75	362.5	373.5
IVд	C ₂₅ H ₂₅ NO ₃	77.49	6.50	3.61	374.3	387.5
IVе	C ₂₅ H ₂₅ NO ₃	77.49	6.50	3.61	378.7	387.5
IVж	C ₂₆ H ₂₇ NO ₃	77.78	6.78	3.49	388.2	401.5
IVз	C ₂₉ H ₂₅ NO ₃	79.98	5.79	3.22	420.6	435.5
IVи	C ₂₈ H ₂₁ N ₃ O ₇	65.75	4.14	8.22	496.8	511.5
IVк	C ₂₃ H ₂₁ NO ₄	73.58	5.64	3.73	366.3	375.4
IVл	C ₂₄ H ₂₃ NO ₄	74.02	5.95	3.60	376.4	389.5
IVм	C ₄₆ H ₄₀ N ₂ O ₆	77.08	5.62	3.91	698.0	716.8
IVн ^л	C ₂₄ H ₂₉ B ₁₀ NO ₃	59.12	5.99	2.87	478.5	487.6

Примечание. а) Найдено Cl, %: 7.86. Вычислено Cl, %: 8.02. б) Найдено Cl, %: 14.60. Вычислено Cl, %: 14.88. в) Найдено Br, %: 16.14. Вычислено Br, %: 16.43. г) Найдено B, %: 22.44. Вычислено B, %: 22.83. д) Найдено B, %: 21.86. Вычислено B, %: 22.17.

В ИК спектрах соединений (IIIa-х, IVa-н) присутствуют полосы поглощения связей C-H_{Ar} в области 3100-3000, 880-700; C-H_{Alk} - 3000-2840; C=O - 1770-1720; C-C_{Аром.} - 1600-1370; C-O - 1280-1035 см⁻¹. В ИК спектрах азометинов (IIIa-х, IVa-н) присутствует характеристическая полоса поглощения C=N в области 1632-1618 см⁻¹. В ИК спектрах нитросоединений (IIIc, IVи) присутствуют полосы поглощения NO₂ в области 1532-1528 и 1350-1344 см⁻¹, а в спектрах производных м-карборанов (IIIх, IVн) - C-H_{Карб.} - 3065-3063; B-H - 2680-2500 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H соединений (IIIa-х, IVб) сигналы протонов (MeO) проявляются в виде синглета в диапазоне 3.78-3.93 м.д., в спектрах соединений (IVa-н) сигналы протонов группы (EtO) проявляются в виде триплета в интервале 1.15-1.45 м.д. (Me) и квартета - 3.90-4.20 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов в соединениях (IIIa-х, IVa-н) расположены в диапазоне 6.90-7.60 м.д.

Протоны азометиновой группы ($\text{HC}=\text{N}$) соединений (IIIa-x, IVa-n) проявляются в виде синглета в области 8.42-8.50 м.д., что характерно для *E*-изомеров азометинов.

В спектрах ИК и ЯМР ^1H азометинов (IIIa-x, IVa-n) также присутствуют все полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложнэфирных групп, характерных для данного класса соединений.

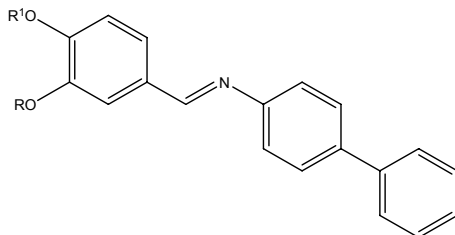
Широкий гомологический ряд синтезированных азометинов (IIIa-x, IVa-n), полученных на основе 2-аминобифенила (II), необходим для детального изучения влияния, вносимого последовательными структурными и объемными изменениями характера радикалов R и R¹, оказываемого на топологию получаемых на их основе нанополенок [120, 211].

***E*-3-алкокси-4-(гидрокси-, алкокси- или ацилокси)фенилметил(2-бифенил)амины (IIIa-x, IVa-n).** (Общая методика). Раствор 5 ммоль альдегида ванилинового ряда (I) и 5 ммоль 2-аминобифенила (II) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 10-15 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 5°C. Образовавшиеся азометины (IIIa-x, IVa-n) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе (Таблица 16.).

Более подробно материалы подглавы 3.7. изложены в работе [69].

3.8. Азометины – производные 4-бифениламина

4-Аминобифенил находит применение при синтезе азокрасителей. Осуществлен синтез и изучены физико-химические, в том числе пленкообразующие и светочувствительные, свойства новых азометинов, полученных конденсацией простых и сложных эфиров альдегидов ванилинового ряда (I) с 4-бифениламином (II) в кипящем абсолютном метаноле. Получены ранее не описанные индивидуальные (*E*)-4-алкокси(ацилокси)-3-алкоксифенилметил(4-бифенил)амины (IIIa-ж, IVa-ф) с препаративными выходами 88-93%. Реакция завершалась за 0.5 ч, протекала в мягких условиях и без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильной сложнэфирной группы.



III, R = Me, R¹ = Me (а), Me(CH₂)₇C(O) (б), *цикло*-C₆H₁₁C(O) (в), C₆H₅(CH₂)₂C(O) (г), Z-C₆H₅C(H)=C(C≡N)C(O) (д), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O) (е), MeO(O)C(CH₂)₂C(O) (ж); IV, R = Et, R¹ = Me (а), Me(CH₂)₄C(O) (б), Me(CH₂)₅C(O) (в), Me(CH₂)₆C(O) (г), Me(CH₂)₇C(O) (д), Me(CH₂)₈C(O) (е), Me(CH₂)₁₁C(O) (ж), Me(CH₂)₁₆C(O) (з), *цикло*-C₆H₁₁C(O) (и), C₆H₅CH₂C(O) (к), C₆H₅(CH₂)₂C(O) (л), C₆H₅C(Me)HCH₂C(O) (м), *транс*-C₆H₅C(H)=C(H)C(O) (н), Z-C₆H₅C(H)=C(C≡N)C(O) (о), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O) (п), 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂C(O) (р), 3-O₂NC₆H₄C(O) (с), 4-O₂NC₆H₄C(O) (т), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O) (у), MeO(O)C(CH₂)₂C(O) (ф). R¹ = Me; R² = H (I), C(O)Me (II), C(O)Et (III), C(O)Pr (IV), C(O)Pr-*i* (V), C(O)(CH₂)₆Me (VI), C(O)(CH₂)₈Me (VII), C(O)(CH₂)₁₁Me (VIII), C(O)(CH₂)₁₆Me (IX), C(O)CMe=CH₂ (X), C(O)(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇Me-*цис* (XI), C(O)CH₂C₆H₅ (XII), C(O)CH₂CHMeC₆H₅ (XIII), C(O)(CH₂)₂OC₆H₄Me-4 (XIV), C(O)C₆H₅ (XV), C(O)C₆H₄Me-4 (XVI), C(O)C₆H₄Cl-4 (XVII), C(O)C₆H₃Cl₂-2,4 (XVIII), C(O)CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 (XIX), C(O)CH₂Br (XX), C(O)CHBrCHBrC₆H₅ (XXI), C(O)C₆H₄Br-4 (XXII), C(O)C₆H₄NO₂-3 (XXIII), ½ [(O)C(CH₂)₂C(O)] (XXIV); R¹ = Et; R² = H (XXV), C(O)Me (XXVI), C(O)Et (XXVII), C(O)Pr (XXVIII), C(O)Pr-*i* (XXIX), C(O)CH₂CHMe₂ (XXX), C(O)C₆H₅ (XXXI), C(O)C₆H₄Me-4 (XXXII), C(O)C₆H₄Cl-2 (XXXIII), ½ [(O)C(CH₂)₂C(O)] (XXXIV).

Азометины (IIIа-ж, IVа-ф) представляют собой окрашенные (преимущественно желтые) кристаллические вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне и не растворимые в метаноле, этаноле и гексане. Азометины не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение азометинов (IIIа-ж, IVа-ф) доказано данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 17.), ИК, УФ и спектров ЯМР ¹H. Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, полученные нами азометины являются индивидуальными *E*-изомерами [200], чистота которых составляет 98±1%.

Таблица 17.

Свойства азометинов на основе 4-аминобифенила (IIIа-ж, IVа-ф).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		
			С	Н	N
IIIа	91	143-144	79.82	6.11	4.23
IIIб	90	93-94	78.83	7.64	2.97
IIIв	92	132-133	78.74	6.72	3.16
IIIг	90	115-116	80.13	5.88	2.95
IIIд	90	155-156	78.69	4.95	5.90
IIIе	92	213-214	65.48	3.99	8.02
IIIж	92	103-104	72.21	5.56	3.04
IVа	92	165-166	80.04	6.52	3.99
IVб	92	77-78	78.41	7.12	3.05

IV _В	89	42-43	78.45	7.27	3.03
IV _Г	88	82-83	78.86	7.59	2.92
IV _Д	89	101-102	78.98	7.79	2.87
IV _Е	91	77-78	79.11	8.03	3.00
IV _Ж	93	73-74	79.66	8.52	2.58
IV _З	90	67-68	80.43	9.27	2.08
IV _И	93	106-107	78.89	6.97	3.05
IV _К	92	120-121	80.21	5.87	3.03
IV _Л	90	105-106	80.38	6.19	2.89
IV _М	91	108-109	80.49	6.32	2.95
IV _Н	93	173-174	80.76	5.81	2.87
IV _О	92	134-135	79.03	5.20	5.81
IV _{П^а}	93	148-149	68.87	4.52	2.60
IV _{Р^б}	91	136-137	67.18	4.64	2.40
IV _С	91	160-161	72.32	4.87	5.84
IV _Т	92	208-209	72.20	4.78	5.90
IV _У	90	211-212	65.92	4.31	8.18
IV _Ф	93	119-120	72.56	5.97	3.06

Продолжение таблицы 17.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
IIIa	C ₂₁ H ₁₉ NO ₂	79.47	6.03	4.41	309.9	317.4
IIIб	C ₂₉ H ₃₃ NO ₃	78.52	7.50	3.16	435.7	443.6
IIIв	C ₂₇ H ₂₇ NO ₃	78.42	6.58	3.39	404.5	413.5
IIIг	C ₂₉ H ₂₅ NO ₃	79.98	5.79	3.22	422.8	435.5
IIIд	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O ₃	78.59	4.84	6.11	450.1	458.5
IIIе	C ₂₇ H ₁₉ N ₃ O ₇	65.19	3.85	8.45	488.0	497.5
IIIж	C ₂₅ H ₂₃ NO ₅	71.93	5.55	3.36	409.4	417.5
IVa	C ₂₂ H ₂₁ NO ₂	79.73	6.39	4.23	320.2	331.4
IVб	C ₂₇ H ₂₉ NO ₃	78.04	7.03	3.37	407.4	415.5
IVв	C ₂₈ H ₃₁ NO ₃	78.29	7.27	3.26	418.5	429.6
IVг	C ₂₉ H ₃₃ NO ₃	78.52	7.50	3.16	435.2	443.6
IVд	C ₃₀ H ₃₅ NO ₃	78.74	7.71	3.06	447.6	457.6
IVе	C ₃₁ H ₃₇ NO ₃	78.95	7.91	2.97	464.0	471.6
IVж	C ₃₄ H ₄₃ NO ₃	79.49	8.44	2.73	502.8	513.7
IVз	C ₃₉ H ₅₃ NO ₃	80.23	9.15	2.40	570.3	583.9
IVи	C ₂₈ H ₂₉ NO ₃	78.66	6.84	3.28	415.8	427.5
IVк	C ₂₉ H ₂₅ NO ₃	79.98	5.79	3.22	426.0	435.5
IVл	C ₃₀ H ₂₇ NO ₃	80.15	6.05	3.12	434.4	449.5

IV _м	C ₃₁ H ₂₉ NO ₃	80.32	6.31	3.02	455.7	463.6
IV _н	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃	80.51	5.63	3.13	434.5	447.5
IV _о	C ₃₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	78.80	5.12	5.93	460.6	472.5
IV _{п^а}	C ₂₈ H ₂₁ Cl ₂ NO ₃	68.58	4.32	2.86	478.3	490.4
IV _{р^б}	C ₂₉ H ₂₃ Cl ₂ NO ₄	66.93	4.45	2.69	508.7	520.4
IV _с	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₅	72.09	4.75	6.01	452.6	466.5
IV _т	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₅	72.09	4.75	6.01	458.1	466.5
IV _у	C ₂₈ H ₂₁ N ₃ O ₇	65.75	4.14	8.22	493.2	511.5
IV _ф	C ₂₆ H ₂₅ NO ₅	72.37	5.84	3.25	420.8	431.5

Примечание. а) Найдено Cl, %: 14.18. Вычислено Cl, %: 14.46; б) Найдено Cl, %: 13.37. Вычислено Cl, %: 13.62.

В ИК спектрах азометинов (IIIа-ж, IVа-ф) присутствуют полосы поглощения связей C-H_{Аг} в области 3100-3000, 830-700; C-H_{Алк} – 2990-2800; C=O – 1770-1740 (IIIб-ж, IVб-ф); C=N – 1630-1628; C-C_{аром.} – 1600-1315; C-O – 1280-1100 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (IIIе, IVс-у) наличие групп NO₂ подтверждается характеристичными полосами поглощения в области 1541-1525 и 1349-1343 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (IIIд, IVо) наличие групп C≡N подтверждается полосой поглощения в области 2225-2224 см⁻¹.

В УФ спектрах соединений (IIIа-ж, IVа-ф) присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lgε)]: 204 (4.30), 270 (4.00), 320 (3.95), обусловленные (Е)-4-алкокси(ацилокси)-3-алкоксифенилметил(4-бифенил)-аминовыми фрагментами [1-7].

В спектрах ЯМР ¹H азометинов (IIIа-ж, IVа) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-3.92 м.д., в спектрах соединений (IVа-ф) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.40-1.70 м.д. (Me) и квартета – 4.00-4.50 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов азометинов (IIIа-ж, IVа-ф) располагаются в области 7.00-9.20 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглетов при 8.43-8.45 м.д., что характерно для Е-изомеров азометинов [200].

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ¹H азометинов (IIIа-ж, IVа-ф) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп [1-7].

4-Гидрокси-3-метоксифенилметил(4-бифенил)амин (I). Выход 93%, т.пл. 193-194°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3420 (ОН); 3090, 3060, 3040, 3030 3008 (CH_{Аг} и =CH); 1624 (C=N); 1587, 1516, 1483, 1462, 1453, 1427, 1381 (Аг); 870, 840, 826, 763, 754, 728, 718, 694, 635, 620, 615 (CH_{Аг}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 204 (20000), 238 (8000), 280 (8000), 338 (13000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4.02 с (3H, Me), 6.20 уш.с (1H, ОН), 7.15-7.75 м (12H, C₆H₃, C₆H₄, и C₆H₅), 8.41 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 79.38; H 5.70; N 4.41. М 290.7. C₂₀H₇NO₂. Вычислено, %: C 79.19; H 5.65; N 4.62. М 303.4.

4-Ацетилокси-3-метоксифенилметилена(4-бифенил)амин (II). Выход 94%, т.пл. 136-137°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3085, 3065, 3023, 3002 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$); 1766 ($\text{C}=\text{O}$); 1626 ($\text{C}=\text{N}$); 1600, 1583, 1505, 1484, 1465, 1450, 1417, 1366 (Ar); 872, 860, 846, 765, 750, 722, 691, 662, 630, 600 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (19000), 270 (10000), 320 (9000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 3.88 с (3H, MeO), 7.00-7.70 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.39 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 76.72; H 5.68; N 3.91. M 337.2. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 76.50; H 5.54; N 4.06. M 345.4.

4-Пропионилокси-3-метоксифенилметилена(4-бифенил)амин (III). Выход 93%, т.пл. 103-103°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3085, 3060, 3025, 3001 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$); 1759 ($\text{C}=\text{O}$); 1628 ($\text{C}=\text{N}$); 1599, 1581, 1512, 1484, 1464, 1449, 1415, 1355, 1317 (Ar); 875, 840, 830, 805, 763, 720, 690, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (20000), 270 (10000), 319 (9000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.28 т (3H, Me), 2.54 к (2H, CH_2), 3.88 с (3H, MeO), 7.00-7.70 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.39 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 77.02; H 5.96; N 3.70. M 350.9. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 76.86; H 5.89; N 3.90. M 359.4.

4-Бутирилокси-3-метоксифенилметилена(4-бифенил)амин (IV). Выход 94%, т.пл. 114-115°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3070, 3060, 3030, 3000 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$); 1756 ($\text{C}=\text{O}$); 1626 ($\text{C}=\text{N}$); 1600, 1582, 1503, 1482, 1465, 1451, 1416, 1370 (Ar); 867, 846, 800, 771, 760, 724, 699, 635, 618 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 205 (19000), 270 (10000), 320 (9000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.04 т (3H, Me), 1.66 м (2H, CH_2), 2.56 т (2H, CH_2O), 3.87 с (3H, MeO), 7.00-7.75 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.39 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 77.34; H 6.35; N 3.58. M 361.1. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 77.19; H 6.21; N 3.75. M 373.5.

4-изо-Бутирилокси-3-метоксифенилметилена(4-бифенил)амин (V). Выход 94%, т.пл. 97-98°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3085, 3060, 3025, 3002 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$); 1762 ($\text{C}=\text{O}$); 1628 ($\text{C}=\text{N}$); 1594, 1503, 1483, 1458, 1416, 1369, 1315 (Ar); 862, 840, 825, 767, 755, 730, 698, 640, 615 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (19000), 270 (10000), 320 (9000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.27 д (6H, Me_2C), 2.80 квинтет (1H, CH), 3.86 с (3H, MeO), 7.00-7.72 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.39 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 77.39; H 6.30; N 3.51. M 364.3. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 77.19; H 6.21; N 3.75. M 373.5.

4-Каприлокси-3-метоксифенилметилена(4-бифенил)амин (VI). Выход 92%, т.пл. 72-73°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3070, 3025, 3003 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$); 1760 ($\text{C}=\text{O}$); 1626 ($\text{C}=\text{N}$); 1600, 1586, 1513, 1490, 1466, 1417, 1377, 1320 (Ar); 875, 845, 764, 730, 697, 630, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (20000), 270 (10000), 320 (10000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.94 т (3H, Me), 1.20-1.50 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 1.78 т (2H, CH_2), 2.62 т (2H, CH_2O), 3.86 с (3H, MeO), 7.02-7.70 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.39 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Найдено, %: C 77.39; H 7.38; N 2.97. M 418.8. $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 78.29; H 7.27; N 3.26. M 429.6.

4-Каприноилокси-3-метоксифенилметил(4-бифенил)амин (VII). Выход 95%, т.пл. 93-94°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3080, 3065, 3030, 3002 (CH_{Ag} и =CH); 1757 (C=O); 1628 (C=N); 1600, 1578, 1509, 1484, 1464, 1414, 1385, 1320 (Ar); 875, 865, 840, 766, 730, 690, 640, 615 (CH_{Ag}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 205 (19000), 270 (10000), 322 (9000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.89 т (3H, Me), 1.12-1.55 м [12H, (CH₂)₆], 1.78 т (2H, CH₂), 2.58 т (2H, CH₂O), 3.87 с (3H, MeO), 7.00-7.74 м (12H, C₆H₃, C₆H₄ и C₆H₅), 8.40 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 79.10; H 7.84; N 2.88. *M* 447.2. C₃₀H₃₅NO₃. Вычислено, %: C 78.74; H 7.71; N 3.06. *M* 457.6.

4-Тридеcanoилокси-3-метоксифенилметил(4-бифенил)амин (VIII). Выход 90%, т.пл. 77-78°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3075, 3035, 3003 (CH_{Ag} и =CH); 1763 (C=O); 1629 (C=N); 1600, 1580, 1508, 1477, 1467, 1413, 1380, 1320 (Ar); 877, 855, 840, 767, 722, 690, 635, 612 (CH_{Ag}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204(19000), 268 (10000), 320 (9000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.87 т (3H, Me), 1.15-1.52 м [18H, (CH₂)₉], 1.72т (2H, CH₂), 2.58 т (2H, CH₂O), 3.86с (3H, MeO), 7.00-7.75 м (12H, C₆H₃, C₆H₄ и C₆H₅), 8.40с (1H, HC=N). Найдено, %: C 79.55; H 8.56; N 2.63. *M* 486.5. C₃₃H₄₁NO₃. Вычислено, %: C 9.32; H 8.27; N 2.80. *M* 499.7.

4-Стеарилоокси-3-метоксифенилметил(4-бифенил)амин (IX). Выход 94%, т.пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3085, 3070, 3030, 3003 (CH_{Ag} и =CH); 1760 (C=O); 1627 (C=N); 1600, 1586, 1507, 1485, 1468, 1417, 1372, 1315 (Ar); 875, 860, 844, 764, 721, 692, 617 (CH_{Ag}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (19000), 270 (10000), 320 (8000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.82 т (3H, Me), 1.05-1.45 м [28H, (CH₂)₁₄], 1.70 т(2H, CH₂), 2.52 т (2H, CH₂O), 3.86 с (3H, MeO), 6.98-7.65 м (12H, C₆H₃, C₆H₄ и C₆H₅), 8.38 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 80.36; H 9.17; N 2.21. *M* 540.5. C₃₈H₅₁NO₃. Вычислено, %: C 80.10; H 9.02; N 2.46. *M* 569.8.

4-Метакрилоилокси-3-метоксифенилметил(4-бифенил)амин (X). Выход 94%, т.пл. 76-77°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3085, 3070, 3030, 3002 (CH_{Ag} и =CH); 1731 (CO); 1665 (C=C); 1627 (C=N); 1600, 1587, 1504, 1483, 1451, 1440, 1416, 1380, 1317 (Ar); 880, 870, 840, 830, 810, 767, 760, 730, 695, 635, 623 (CH_{Ag}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 206 (25000), 222 (16000), 267 (12000), 315 (10000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.03 с (3H, Me), 3.86 с (3H, MeO), 5.72 с (1H, =CH), 6.35 с (1H, =CH), 7.05-7.75 м (12H, C₆H₃, C₆H₄ и C₆H₅), 8.43 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 77.92; H 5.84; N 3.51. *M* 362.0. C₂₄H₂₁NO₃. Вычислено, %: C 77.61; H 5.70; N 3.77. *M* 371.4.

4-Олеиноилокси-3-метоксифенилметил(4-бифенил)амин (XI). Выход 90%, т.пл. 63-64°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3070, 3030, 3003 (CH_{Ag} и =CH); 1763 (C=O); 1660 (C=C); 1630 (C=N); 1600, 1580, 1507, 1484, 1465, 1417, 1375, 1320 (Ar); 880, 865, 840, 766, 730, 695, 640, 620 (CH_{Ag}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 206 (24000), 221 (16000), 268 (12000), 315 (10000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.90 т (3H, Me), 1.07-2.15 м [26H, (CH₂)₆ и (CH₂)₇], 2.62 т (2H, CH₂), 3.86 с (3H, MeO), 5.40 т [2H, 2(=CH)], 7.95-7.65 м (12H, C₆H₃, C₆H₄ и C₆H₅), 8.40 с (1H, HC=N). Найдено,

%, С 80.57; Н 8.93; N 2.24. *M* 543.1. $C_{38}H_{49}NO_3$. Вычислено, %: С 80.38; Н 8.70; N 2.47. *M* 567.8.

4-Фенилацетилокси-3-метоксифенилметилден(4-бифенил)амин (XII).

Выход 90%, т.пл. 107-108°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3070, 3025, 3005 (CH_{Ar} и $=CH$); 1759 ($C=O$); 1632 ($C=N$); 1590, 1504, 1483, 1459, 1414, 1375, 1310 (Ar); 875, 850, 800, 775, 770, 760, 735, 725, 696, 650, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 209 (26000), 220 (15000), 270 (11000), 320 (10000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.80 с (2H, CH_2), 3.85 с (3H, MeO), 6.95-7.70 м (17H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.40 с (1H, $HC=N$). Найдено, %: С 79.92; Н 5.54; N 3.04. *M* 407.6. $C_{28}H_{23}NO_3$. Вычислено, %: С 79.79; Н 5.50; N 3.32. *M* 421.5.

4-(2-Фенилбутирилокси)-3-метоксифенилметилден(4-бифенил)амин (XIII).

Выход 91%, т.пл. 116-117°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3085, 3065, 3020 (CH_{Ar} и $=CH$); 1746 ($C=O$); 1632 ($C=N$); 1593, 1506, 1483, 1461, 1449, 1414, 1367, 1320 (Ar); 868, 855, 847, 820, 760, 754, 730, 697, 634, 635, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 209 (27000), 220 (14000), 272 (11000), 320 (10000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.38 д (3H, Me), 2.82 д (2H, CH_2), 3.35 к (1H, CH), 3.82 с (3H, MeO), 7.00-7.65 м (17H, C_6H_3 , C_6H_4 и $2C_6H_5$), 8.40 с (1H, $HC=N$). Найдено, %: С 80.43; Н 6.12; N 2.89. *M* 436.9. $C_{30}H_{27}NO_3$. Вычислено, %: С 80.15; Н 6.05; N 3.12. *M* 449.5.

4-[2-(4-Толилокси)пропионилокси]-3-метоксифенилметилден(4-бифенил)амин (XIV).

Выход 93%, т.пл. 132-133°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3065, 3027, 3000 (CH_{Ar} и $=CH$); 1753 ($C=O$); 1627 ($C=N$); 1601, 1590, 1509, 1487, 1463, 1417, 1400, 1392, 1365, 1322 (Ar); 875, 863, 843, 830, 810, 766, 754, 740, 724, 691, 619 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 204 (27000), 220 (20000), 270 (10000), 320 (10000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.29 с (3H, Me), 3.06 т (2H, CH_2O), 3.86 с (3H, MeO), 4.36 т (2H, CH_2), 6.60-7.60 м (16H, C_6H_3 , $2C_6H_4$ и C_6H_5), 8.40 с (1H, $HC=N$). Найдено, %: С 77.74; Н 5.93; N 2.82. *M* 451.3. $C_{30}H_{27}NO_4$. Вычислено, %: С 77.40; Н 5.85; N 3.01. *M* 465.5.

4-Бензоилокси-3-метоксифенилметилден(4-бифенил)амин (XV).

Выход 95%, т.пл. 131-132°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3080, 3055, 3025, 3003 (CH_{Ar} и $=CH$); 1755 ($C=O$); 1632 ($C=N$); 1589, 1503, 1480, 1460, 1440, 1430, 1415, 1375, 1318 (Ar); 875, 840, 805, 771, 742, 725, 695, 640, 618 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 204 (34000), 220 (28000), 262 (20000), 320 (12000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.89 с (3H, MeO), 7.15-8.10 м (17H, C_6H_3 , C_6H_4 и $2C_6H_5$), 8.42 с (1H, $HC=N$). Найдено, %: С 79.95; Н 5.31; N 3.20. *M* 392.4. $C_{27}H_{21}NO_3$. Вычислено, %: С 79.59; Н 5.19; N 3.44. *M* 407.5.

4-(4-Метилбензоилокси)-3-метоксифенилметилден(4-бифенил)амин (XVI).

Выход 93%, т.пл. 161-162°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3077, 3060, 3040, 3010 (CH_{Ar} и $=CH$); 1741 ($C=O$); 1627 ($C=N$); 1605, 1591, 1503, 1480, 1463, 1416, 1376, 1317 (Ar); 872, 865, 837, 770, 747, 725, 700, 685, 635, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 207 (36000), 222 (18000), 252 (20000), 270 (12000), 320 (10000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.39 с (3H, Me), 3.85 с (3H, MeO), 7.10-8.10 м (16H, C_6H_3 , $2C_6H_4$ и

C₆H₅), 8.42 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 80.03; H 5.57; N 3.06. *M* 309.1. C₂₈H₂₃NO₃. Вычислено, %: C 79.79; H 5.50; N 3.32. *M* 421.5.

4-(4-Хлорбензоилокси)-3-метоксифенилметил(4-бифенил)амин

(XVII). Выход 92%, т.пл. 171-172°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3085, 3075, 3050, 3035, 3015 (CH_{Ar} и =CH); 1742 (C=O); 1629 (C=N); 1600, 1590, 1583, 1510, 1482, 1465, 1445, 1420, 1400, 1355, 1317 (Ar); 879, 860, 845, 825, 763, 753, 730, 696, 635, 615 (CH_{Ar}); 525 (CCl). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (36000), 221 (24000), 265 (17000), 320 (11000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.89 с (3H, MeO), 7.10-8.30 м (16H, C₆H₃, 2C₆H₄ и C₆H₅), 8.44 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 73.61; H 4.66; Cl 7.86; N 2.87. *M* 430.7. C₂₇H₂₀ClNO₃. Вычислено, %: C 73.38; H 4.56; Cl 8.02; N 3.17. *M* 441.9.

4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксифенилметил(4-бифенил)амин

(XVIII). Выход 94%, т.пл. 145-146°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3091, 3080, 3060, 3024, 3002 (CH_{Ar} и =CH); 1755 (C=O); 1626 (C=N); 1586, 1560, 1504, 1481, 1462, 1419, 1375, 1317 (Ar); 870, 863, 845, 830, 805, 785, 767, 756, 730, 696, 670, 620 (CH_{Ar}); 530, 560 (CCl). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 210 (42000), 260 (18000), 320 (10000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.90 с (3H, MeO), 7.02-8.50 м (15H, 2C₆H₃, C₆H₄ и C₆H₅), 8.44 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 68.23; H 4.14; Cl 14.57; N 2.80. *M* 468.2. C₂₇H₁₉Cl₂NO₃. Вычислено, %: C 68.08; H 4.02; Cl 14.88; N 2.94. *M* 476.4.

4-(2,4-Дихлорфеноксиацетилокси)-3-метоксифенилметил(4-

бифенил)амин (XIX). Выход 93%, т.пл. 167-168°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3080, 3025, 3000 (CH_{Ar} и =CH); 1784 (C=O); 1629 (C=N); 1590, 1506, 1484, 1460, 1449, 1425, 1415, 1391, 1377, 1320 (Ar); 870, 841, 801, 775, 769, 754, 740, 730, 690, 655, 620, 605 (CH_{Ar}); 540, 555 (CCl). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 205 (40000), 224 (20000), 270 (11000), 320 (10000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.88 с (3H, MeO), 4.98 с (2H, CH₂), 6.88-7.60 м (15H, 2C₆H₃, C₆H₄ и C₆H₅), 8.41 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 66.59; H 4.32; Cl 13.68; N 2.51. *M* 489.6. C₂₈H₂₁Cl₂NO₄. Вычислено, %: C 66.41; H 4.18; Cl 14.00; N 2.77. *M* 506.4.

4-Бромацетилокси-3-метоксифенилметил(4-бифенил)амин (XX).

Выход 93%, т.пл. 112-113°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3075, 3030, 3010 (CH_{Ar} и =CH); 1786 (C=O); 1629 (C=N); 1506, 1484, 1464, 1440, 1425, 1417, 1360, 1313 (Ar); 870, 845, 835, 815, 764, 755, 725, 690, 635, 615 (CH_{Ar}); 550 (CBr). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (21000), 270 (11000), 320 (10000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.87 с (3H, MeO), 4.30 с (2H, CH₂), 7.05-7.80 м (12H, C₆H₃, C₆H₄ и C₆H₅), 8.40 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 62.43; H 4.42; Br 18.34; N 3.07. *M* 409.5. C₂₂H₁₈BrNO₃. Вычислено, %: C 62.28; H 4.28; Br 18.83; N 3.30. *M* 424.3.

4-(1,2-Дибром-2-фенилпропионилокси)-3-метоксифенилметил(4-

бифенил)амин (XXI). Выход 90%, т.пл. 107-108°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3075, 3030, 3005 (CH_{Ar} и =CH); 1726 (C=O); 1629 (C=N); 1591, 1504, 1483, 1454, 1417, 1380, 1320 (Ar); 862, 835, 805, 759, 725, 691, 645, 620, 605 (CH_{Ar}); 540 (CBr). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 208 (28000), 220 (15000), 270 (11000), 320 (10000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.23 д (1H, CH), 3.92 с (3H, MeO), 4.80-5.58 м (1H, CH), 7.12-7.75

м (17Н, С₆Н₃, С₆Н₄ и 2С₆Н₅), 8.42 с (1Н, НС=Н). Найдено, %: С 58.93; Н 4.06; Вг 26.59; N 2.17. *М* 580.0. С₂₉Н₂₃Вг₂NO₃. Вычислено, %: С 58.71; Н 3.91; Вг 26.93; N 2.36. *М* 593.3.

4-Бромбензоилокси-3-метоксифенилметиле(4-бифенил)амин (XXII).

Выход 93%, т.пл. 167-168°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3095, 3085, 3070, 3030 (CH_{Ar} и =CH); 1740 (C=O); 1630 (C=N); 1586, 1509, 1482, 1464, 1450, 1420, 1400, 1365, 1318 (Ar); 877, 842, 820, 780, 762, 750, 730, 696, 680, 635, 612 (CH_{Ar}); 542 (CBr). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 205 (35000), 265 (30000), 320 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.89 с (3H, MeO), 7.18-8.10 м (16H, С₆Н₃, 2С₆Н₄ и С₆Н₅), 8.44 с (1H, НС=Н). Найдено, %: С 66.86; Н 4.23; Вг 16.17; N 3.60. *М* 472.2. С₂₇Н₂₀ВгNO₃. Вычислено, %: С 66.68; Н 4.14; Вг 16.43; N 2.88. *М* 486.3.

3-Нитробензоилокси-3-метоксифенилметиле(4-бифенил)амин

(XXIII). Выход 94%, т.пл. 135-136°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3100, 3090, 3080, 3060, 3035, 3000 (CH_{Ar} и =CH); 1756 (C=O); 1629 (C=N); 1591, 1506, 1481, 1463, 1451, 1414, 1375, 1321 (Ar); 1535, 1347 (NO₂); 870, 860, 845, 812, 770, 755, 740, 712, 690, 650, 630, 618 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 205 (30000), 222 (42000), 260 (20000), 320 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.87 с (3H, MeO), 7.15-7.80, 8.35-8.55, 8.90-9.05 м (16H, С₆Н₃, 2С₆Н₄ и С₆Н₅), 8.44 с (1H, НС=Н). Найдено, %: С 71.94; Н 4.58; N 5.92. *М* 441.7. С₂₇Н₂₀N₂O₅. Вычислено, %: С 71.67; Н 4.46; N 6.19. *М* 452.5.

4-Суцционилокси-3-метоксифенилметиле(4-бифенил)амин (XXIV).

Выход 92%, т.пл. 212-213°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3080, 3070, 3040, 3010 (CH_{Ar} и =CH); 1757 (C=O); 1628 (C=N); 1600, 1580, 1509, 1485, 1465, 1450, 1417, 1350, 1318 (Ar); 880, 870, 845, 830, 800, 766, 735, 695, 660, 612 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (38000), 270 (20000), 320 (19000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.05 с [4H, (CH₂)₂], 3.88 с (6H, 2MeO), 7.10-7.50 м (24H, 2С₆Н₃, 2С₆Н₄ и 2С₆Н₅), 8.39 с (2H, 2НС=Н). Найдено, %: С 76.94; Н 5.38; N 3.84. *М* 672.3. С₄₄Н₃₆N₂O₆. Вычислено, %: С 76.73; Н 5.27; N 4.07. *М* 688.8.

4-Гидрокси-3-этоксифенилметиле(4-бифенил)амин (XXV).

Выход 93%, т.пл. 153-154°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3427 (OH); 3090, 3040, 3030 (CH_{Ar} и =CH); 1628 (C=N); 1578, 1519, 1439, 1400, 1388 (Ar); 880, 838, 830, 764, 720, 690, 630, 613 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (20000), 237 (8000), 280 (8000), 337 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.44 т (3H, Me), 4.21 к (2H, CH₂), 7.10-7.62 м (12H, С₆Н₃, С₆Н₄ и С₆Н₅), 8.36 с (1H, НС=Н). Найдено, %: С 79.75; Н 6.14; N 4.19. *М* 308.6. С₂₁Н₁₉NO₃. Вычислено, %: С 79.47; Н 6.03; N 4.41. *М* 317.4.

4-Ацетилокси-3-этоксифенилметиле(4-бифенил)амин (XXVI).

Выход 90%, т.пл. 88-89°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3055, 3027 (CH_{Ar} и =CH); 1767 (CO); 1627 (C=N); 1600, 1583, 1504, 1482, 1504, 1482, 1430, 1394, 1368, 1318 (Ar); 867, 860, 845, 766, 735, 695, 660, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (18000), 270 (10000), 320 (9000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.36 т (3H, Me), 2.26 с (3H, Me), 4.11 к (2H, CH₂), 7.02-7.70 м (12H, С₆Н₃, С₆Н₄ и С₆Н₅), 8.37 с (1H, НС=Н). Найдено, %:

С 77.08; Н 6.04; N 3.61. *M* 347.9. $C_{23}H_{21}NO_3$. Вычислено, %: С 76.86; Н 5.89; N 3.90. *M* 359.4.

4-Пропионилокси-3-этоксифенилметил(4-бифенил)амин (XXVII).

Выход 91%, т.пл. 92-93°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3060, 3040, 3024, 3001 (CH_{Ar} и $=CH$); 1764 ($C=O$); 1627 ($C=N$); 1592, 1504, 1484, 1470, 1440, 1431, 1393, 1370, 1364, 1320 (Ar); 880, 842, 830, 770, 760, 727, 698, 640, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 205 (19000), 270 (11000), 320 (9000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.37 т (3H, Me), 1.43 т (3H, Me), 2.67 к (2H, CH_2), 4.12 к (2H, CH_2), 7.04-7.72 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.37 с (1H, $HC=N$). Найдено, %: С 77.42; Н 6.28; N 3.74. *M* 365.0. $C_{24}H_{23}NO_3$. Вычислено, %: С 77.19; Н 6.21; N 3.75. *M* 373.5.

4-Бутирилокси-3-этоксифенилметил(4-бифенил)амин (XXVIII).

Выход 90%, т.пл. 92-93°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3085, 3065, 3040, 3025, 3002 (CH_{Ar} и $=CH$); 1757 ($C=O$); 1626 ($C=N$); 1588, 1504, 1484, 1460, 1430, 1393, 1360, 1320 (Ar); 865, 843, 804, 769, 761, 735, 698, 640, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 204 (20000), 270 (10000), 320 (9000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.98 т (3H, Me), 1.36 т (3H, Me), 1.76 к (2H, CH_2), 2.53 т (2H, CH_2), 4.12 к (2H, CH_2), 6.95-7.65 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.38 с (1H, $HC=N$). Найдено, %: С 77.78; Н 6.63; N 3.30. *M* 370.2. $C_{25}H_{25}NO_3$. Вычислено, %: С 77.49; Н 6.50; N 3.61. *M* 387.5.

4-изо-Бутирилокси-3-этоксифенилметил(4-бифенил)амин (XXIX).

Выход 92%, т.пл. 112-113°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3080, 3045, 3030, 3003 (CH_{Ar} и $=CH$); 1762 ($C=O$); 1631 ($C=N$); 1595, 1594, 1484, 1470, 1440, 1430, 1393, 1370, 1340, 1315 (Ar); 866, 860, 840, 830, 820, 770, 760, 735, 698, 640, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 204 (18000), 270 (10000), 320 (9000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.15-1.45 м (9H, Me и Me_2C), 2.82 квинтет (1H, CH), 4.08 к (2H, CH_2), 6.97-7.65 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.38 . (1H, $HC=N$). Найдено, %: С 77.83; Н 6.65; N 3.34. *M* 371.6. $C_{25}H_{25}NO_3$. Вычислено, %: С 77.49; Н 6.50; N 3.61. *M* 387.5.

4-изо-Валерилокси-3-этоксифенилметил(4-бифенил)амин (XXX).

Выход 93%, т.пл. 87-88°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3066, 3045, 3029 (CH_{Ar} и $=CH$); 1750 ($C=O$); 1626 ($C=N$); 1600, 1580, 1505, 1483, 1470, 1450, 1428, 1393, 1356, 1320 (Ar); 863, 842, 763, 725, 695, 635, 616 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 205 (19000), 270 (11000), 320 (10000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.13 д (6H, Me_2C), 1.43 т (3H, Me), 1.44-2.92 м (3H, CH и CH_2), 4.10 к (2H, CH_2), 6.95-7.65 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.38 с (1H, $HC=N$). Найдено, %: С 78.06; Н 6.93; N 3.20. *M* 388.3. $C_{26}H_{27}NO_3$. Вычислено, %: С 77.78; Н 6.78; N 3.49. *M* 401.5.

4-Бензилокси-3-этоксифенилметил(4-бифенил)амин (XXXI).

Выход 93%, т.пл. 142-143°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3075, 3040 (CH_{Ar} и $=CH$); 1736 ($C=O$); 1629 ($C=N$); 1586, 1506, 1485, 1440, 1429, 1390, 1380, 1320 (Ar); 885, 870, 840, 825, 777, 770, 730, 707, 695, 676, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 204 (35000), 220 (27000), 264 (20000), 320 (11000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.27 т (3H, Me), 4.14 к (2H, CH_2), 7.15-7.75, 8.05-8.25 м (17H, C_6H_3 , C_6H_4 и $2C_6H_5$), 8.41 с (1H,

HC=N). Найдено, %: C 80.12; H 5.54; N 3.04. *M* 413.5. C₂₈H₂₃NO₃. Вычислено, %: C 79.79; H 5.50; N 3.32. *M* 421.5.

4-(4-Метилбензоилокси)-3-этоксифенилметил(4-бифенил)амин

(XXXII). Выход 95%, т.пл. 151-152°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3080, 3070, 3037, 3002 (CH_{Ar} и =CH); 1734 (C=O); 1625 (C=N); 1612, 1588, 1505, 1485, 1430, 1395, 1378, 1312 (Ar); 872, 840, 790, 770, 760, 746, 723, 687, 635, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 208 (35000), 221 (18000), 250 (20000), 270 (11000), 320 (10000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.27 т (3H, Me), 2.39 с (3H, Me), 4.14 к (2H, CH₂), 7.12-7.65, 7.95-8.07 м (16H, C₆H₃, 2C₆H₄ и C₆H₅), 8.43 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 80.27; H 5.93; N 2.96. *M* 422.8. C₂₉H₂₅NO₃. Вычислено, %: C 79.98; H 5.79; N 3.22. *M* 435.5.

4-(2-Хлорбензоилокси)-3-этоксифенилметил(4-бифенил)амин

(XXXIII). Выход 94%, т.пл. 123-124°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3080, 3040 (CH_{Ar} и =CH); 1741 (CO); 1627 (C=N); 1600, 1586, 1505, 1480, 1470, 1430, 1395, 1380, 1312 (Ar); 878, 840, 800, 768, 757, 725, 701, 640, 615 (CH_{Ar}); 520 (CCl). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 207 (28000), 220 (20000), 265 (15000), 320 (11000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.33 т (3H, Me), 4.16 к (2H, CH₂), 7.12-7.63, 7.95-8.15 м (16H, C₆H₃, 2C₆H₄ и C₆H₅), 8.44 с (1H, HC=N). Найдено, %: C 73.99; H 5.03; Cl 7.41; N 2.90. *M* 442.6. C₂₈H₂₂ClNO₃. Вычислено, %: C 73.76; H 4.86; Cl 7.78; N 3.07. *M* 455.9.

4-Сукционилокси-3-этоксифенилметил(4-бифенил)амин (XXXIV).

Выход 93%, т.пл. 183-184°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3040 (CH_{Ar} и =CH); 1759 (CO); 1630 (C=N); 1600, 1585, 1506, 1485, 1430, 1395, 1375, 1325 (Ar); 870, 860, 840, 805, 770, 730, 695, 665, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 204 (37000), 270 (20000), 320 (18000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.36 т (6H, 2Me), 3.05 с [4H, (CH₂)₂], 4.12 к (4H, 2CH₂), 7.10-7.52 м (24H, 2C₆H₃, 2C₆H₄ и 2C₆H₅), 8.38 с (2H, 2HC=N). Найдено, %: C 77.23; H 5.74; N 3.65. *M* 687.8. C₄₆H₄₀N₂O₆. Вычислено, %: C 77.08; H 5.62; N 3.91. *M* 716.8.

Из навесок порошков азометинов (Ша-ж, IVa-ф), 0.1 ммоль (0.032-0.058 г), термовакuumным напылением (ТВН) получали преимущественно глянцевые пленки толщиной 0.90-1.42 мкм, окрашенные в желтые тона, с хорошей адгезией к поверхности различных подложек (монокристаллический кремний, кварц, ситалл, полимерные слои и др.). Навески испарялись полностью, не образуя остатков. ИК спектры ТВН пленок соответствовали ИК спектрам исходных порошков. Исключение составили следующие соединения: из динитропроизводных (Ше, IVт) осаждаются глянцевые тонкие (менее 0.10 мкм) пленки, ИК спектры которых не идентичны ИК спектрам исходных порошков. Испарение этих образцов сопровождалось разложением веществ и образованием угольного остатка (до 15% по массе). Глянцевая поверхность и прозрачность ТВН пленок остальных азометинов остается без изменений в течение длительного времени (более 1 месяца).

Полученные пленки чувствительны к УФ излучению в области длин волн 200-380 нм. При их облучении через фотошаблон образуется скрытое изображение, из которого термопроявлением в вакууме при температурах, равных температуре испарителя при осаждении пленок, формируется рельеф негативного типа. Разрешающая способность ТВН пленок азометинов составляла 1-3 мкм в оптической фотолитографии. Недостатком пленок является их высокая энергетическая экспозиция (до 150 кДж/см³).

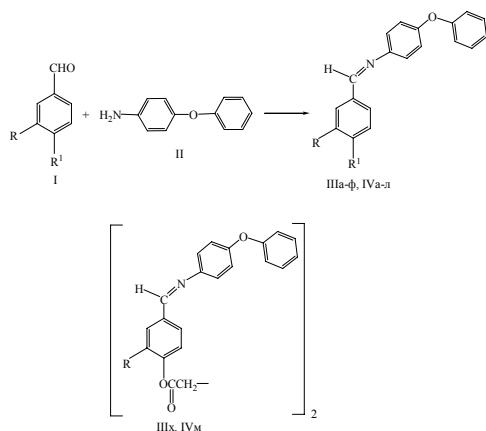
Методом лазерной абляционной литографии в ТВН пленках из синтезированных азометинов может быть сформирован рельеф с субмикронными элементами. ТВН пленки испытанных соединений устойчивы к воздействию атмосферного воздуха и видимого света и могут быть использованы в качестве желтых светофильтров. ТВН пленки из исследованных азометинов могут представлять интерес в нанотехнологии органических светодиодов в качестве буферного слоя, который препятствует диффузии атомов кислорода из прозрачного анода (ITO) (оксиды индия и олова) и снижает энергетический барьер для инжекции дырок [120, 212].

Более подробно материалы подглавы 3.8. изложены в работах [70, 71].

3.9. Азометины – производные 4-феноксианилина

Разработан препаративный метод синтеза новых ароматических азометинов (оснований Шиффа), содержащих гидроксильные, простые и сложноэфирные группы, а также карборановые фрагменты и полученные конденсацией ванилина, ванилаля, их простых и сложных эфиров (I) с 4-феноксианилином (II) в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. Были синтезированы ароматические азометины (IIIa-x, IVa-m) с препаративными выходами 84-90%. Реакция завершалась за 10-15 мин, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп. Чистота полученных соединений по данным спектроскопии ЯМР ¹H, составила 96±1 %.

Полученные соединения (IIIa-x, IVa-m) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные кристаллические или стекловидные вещества. Азометины не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение азометинов (IIIa-x, IVa-m) доказано данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, данными спектров ИК и ЯМР ¹H. Протоны азометиновой группы (HC=N) соединений (IIIa-x, IVa-m) проявляются в виде синглета в области 8.41-8.51 м.д., что характерно для (*E*)-конфигурации азометинов [200].



III, R = H, R¹ = MeO (а); R = MeO, R¹ = HO (б), MeO (в), MeC(O)O (г), EtC(O)O (д), PrC(O)O (е), Me₂CHC(O)O (ж), Me(CH₂)₆C(O)O (з), Me(CH₂)₈C(O)O (и), Me(CH₂)₁₆C(O)O (к), H₂C=C(Me)C(O)O (л), C₆H₅CH₂C(O)O (м), C₆H₅CH(Me)CH₂C(O)O (н), C₆H₅C(O)O (о), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O (п), 4-BrC₆H₄C(O)O (р), 3-O₂NC₆H₄C(O)O (с), MeOC(O)O (т), EtOC(O)O (у); *m*-HCB₁₀H₁₀CC(O)O (ф); R = MeO (х); IV, R¹ = EtO, R¹ = HO (а), MeO (б), MeC(O)O (в), EtC(O)O (г), PrC(O)O (д), Me₂CHC(O)O (е), Me₂CHCH₂C(O)O (ж), 4-MeC₆H₄C(O)O (з), MeOC(O)O (и), EtOC(O)O (к), *m*-HCB₁₀H₁₀CC(O)O (л); R = EtO (м).

С целью подтверждения приписанной синтезированным азометинам (*E*)-конфигурации, были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f) для (*E*)- и (*Z*)-конфигурационных изомеров азометинов (IIIa,в,г, IVa,в,г). Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 [176, 177] по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов. Были получены следующие значения (H_f , ккал/моль) для (*E*)-изомеров (в круглых скобках приведены значения H_f для изомерных им (*Z*)-азометинов): 27.2, (28.0) (IIIa); -7.1, (-6.3) (IIIв); -49.3, (-47.8) (IIIг); -18.9, (-18.2) (IVa); -55.9, (-55.5) (IVв); -60.1, (-59.6) (IVг). Квантово-химические расчеты показали, что (*E*)-конфигурация на 0.4-1.5 ккал/моль энергетически более предпочтительна, чем (*Z*)-конфигурация. Рассчитанные квантово-химически энергетические барьеры (*E/Z*)-межконфигурационных переходов составляли 6-8 ккал/моль, что на 3-5 ккал/моль ниже, чем у азометинов – производных 4-бифениламина, рассмотренных в подглаве 3.8. [70]. Компьютерное моделирование термического (*E/Z*)-межконфигурационного перехода у азометинов на основе 4-феноксанилина (IIIa,в,г, IVa,в,г) показало, что основной вклад в снижение энергетического барьера вносят валентные и деформационные колебания феноксифенильной группы [213].

(Е)-3-Алкокси-4-гидрокси(алкокси, алканоилюкси, ароилилюкси) бензилиден(4-феноксифенил)амины (IIIа-ф, IVа-л). Раствор 5 ммоль альдегида ванилинового ряда (I) и 5 ммоль 4-феноксианилина (II) в 30 мл абсолютного метанола кипятят 15 мин. Горячий раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр, охлаждают и оставляют на 10-15 ч при 5°C. Образовавшиеся азометины (IIIа-ф, IVа-л) отделяют фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывают небольшим количеством метанола и сушат на воздухе.

(Е)-3-Алкокси-4-сукцинилоксибензилиден(4-феноксифенил)амины (IIIх, IVм). Раствор 5 ммоль сукцината ванилина или ваниляля (I) и 10 ммоль 4-феноксианилина (II) в 30 мл абсолютного метанола кипятят 15 мин. Горячий раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр, охлаждают и оставляют на 10-15 ч при 5°C. Образовавшиеся азометины (IIIх, IVм) отделяют фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывают небольшим количеством метанола и сушат на воздухе.

(Е)-4-Метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIа). Выход 88%, т. пл. 105-106°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3061, 3035, 3020, 3008 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2962, 2945, 2922, 2879, 2845, 2844 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1622 $\text{C}=\text{N}$; 1606, 1588, 1575, 1509, 1500, 1491, 1417 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1280, 1264, 1251, 1190, 1181, 1168, 1105, 1076, 1030 CO ; 872, 852, 826, 816, 785, 765, 745, 693 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.88 с (3H, Me), 6.90-7.95 м (13H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.42 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 79.48; H 5.72; N 4.28. *M* 291.5. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 79.19; H 5.65; N 4.62. *M* 303.4.

(Е)-4-Гидрокси-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIб). Выход 90%, т. пл. 77-78°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3500 OH; 3080, 3063, 3035, 3020, 3003 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2980, 2065, 2939, 2920, 2913, 2860, 2840 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1624 $\text{C}=\text{N}$; 1593, 1518, 1511, 1500, 1488, 1467, 1453, 1428 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1289, 1236, 1209, 1180, 1152, 1121, 1099, 1071, 1027, 1012 CO ; 867, 852, 841, 823, 787, 753, 727, 711, 693, 613 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.95 с (3H, Me), 6.05 уш. с (1H, OH), 6.80-7.75 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.38 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 75.53; H 5.48; N 3.97. *M* 311.2. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 75.22; H 5.37; N 4.39. *M* 319.4.

(Е)-3,4-Диметоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIв). Выход 90%, т. пл. 107-108°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3095, 3080, 3062, 3040, 3022, 3014 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2975, 2936, 2920, 2910, 2890, 2870, 2846, 2835 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1624 $\text{C}=\text{N}$; 1596, 1588, 1582, 1516, 1498, 1488, 1463, 1448, 1417 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1274, 1238, 1210, 1140, 1099, 1070, 1019 CO ; 865, 850, 825, 810, 806, 796, 778, 755, 735, 694, 616 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.96 с (3H, 3-MeO), 4.00 с (3H, 4-MeO), 6.80-7.75 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.40 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 75.87; H 5.79; N 3.95. *M* 326.0. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 75.66; H 5.74; N 4.20. *M* 333.4.

(Е)-4-Ацетилокси-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIг). Выход 85%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3065, 3038, 3010 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2968, 2939, 2922, 2873, 2844, 2833 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1766 $\text{C}=\text{O}$; 1626 $\text{C}=\text{N}$; 1589,

1506, 1499, 1488, 1465, 1418, 1369 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1277, 1239, 1213, 1195, 1151, 1120, 1033, 1010 CO ; 904, 858, 837, 790, 756, 693, 660, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.34 с (3H, Me), 3.95 с (3H, MeO), 6.80-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.42 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 73.42; H 5.43; N 3.54. M 347.9. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 73.12; H 5.30; N 3.88. M 361.4.

(E)-3-Метокси-4-пропилоксибензилиден(4-феноксифенил)амин

(IIIд). Выход 88%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3066, 3038, 3009 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2981, 2941, 2919, 2879, 2848, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1764 $\text{C}=\text{O}$; 1627 $\text{C}=\text{N}$; 1589, 1504, 1499, 1488, 1464, 1418, 1369 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1276, 1239, 1213, 1195, 1135, 1074, 1033 CO ; 880, 858, 837, 790, 760, 740, 693, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.28 т (3H, Me), 2.54 к (2H, CH_2), 3.94 с (3H, MeO), 6.80-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.42 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 73.82; H 5.77; N 3.32. M 361.5. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 73.58; H 5.64; N 3.73. M 375.4.

(E)-4-Бутилокси-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин

(IIIе). Выход 87%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3066, 3038, 3008 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2966, 2936, 2875, 2850, 2828 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1763 $\text{C}=\text{O}$; 1627 $\text{C}=\text{N}$; 1589, 1506, 1488, 1465, 1417, 1370 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1277, 1240, 1214, 1197, 1147, 1122, 1100, 1070, 1033 CO ; 857, 837, 790, 755, 693, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.05 т (3H, Me), 1.64 м (2H, MeCH_2), 2.54 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.94 с (3H, MeO), 6.80-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.42 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 74.29; H 6.05; N 3.23. M 376.1. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 74.02; H 5.95; N 3.60. M 389.5.

(E)-4-Изобутилокси-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин

(IIIж). Выход 89%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3064, 3039, 3008 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2975, 2937, 2875, 2849, 2827 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1761 $\text{C}=\text{O}$; 1628 $\text{C}=\text{N}$; 1589, 1505, 1488, 1468, 1417, 1370 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1276, 1239, 1214, 1199, 1150, 1123, 1094, 1035 CO ; 865, 838, 790, 755, 693, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.37 д (6H, Me_2C), 2.88 м (1H, CH), 3.94 с (3H, MeO), 6.80-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 74.38; H 6.11; N 3.28. M 379.3. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 74.02; H 5.95; N 3.60. M 389.5.

(E)-4-Каприлокси-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин

(IIIз). Выход 90%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3065, 3039, 3008 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2954, 2928, 2870, 2856 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1764 $\text{C}=\text{O}$; 1628 $\text{C}=\text{N}$; 1589, 1505, 1488, 1465, 1417, 1371 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1276, 1240, 1214, 1197, 1139, 1121, 1102, 1034 CO ; 875, 857, 840, 790, 755, 740, 725, 692 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.94 т (3H, Me), 1.34 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 1.80 м (2H, MeCH_2), 2.58 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.94 с (3H, MeO), 6.80-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 75.85; H 7.10; N 2.84. M 437.0. $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 75.48; H 7.01; N 3.14. M 445.6.

(E)-4-Каприноокси-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин

(IIIи). Выход 90%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3065, 3039, 3005 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2953, 2926, 2870, 2854 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1764 $\text{C}=\text{O}$; 1628 $\text{C}=\text{N}$; 1589, 1505, 1488, 1465, 1417, 1370 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1276, 1240, 1214, 1198, 1138, 1121, 1111, 1034 CO ;

875, 857, 838, 790, 756, 740, 725, 693 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.91 т (3H, Me), 1.20-1.54 м [12H , $(\text{CH}_2)_6$], 1.84 м (2H, MeCH_2), 2.64 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.94 с (3H, MeO), 6.80-7.70 м (12H , $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 76.34; H 7.66; N 2.61. *M* 461.4. $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 76.08; H 7.45; N 2.96. *M* 473.6.

(E)-3-Метокси-4-стеаронлоксибензилиден(4-феноксифенил)амин

(IIIк). Выход 90%, т. пл. 42-43°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3066, 3039, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2956, 2915, 2873, 2849 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1759 $\text{C}=\text{O}$; 1627 $\text{C}=\text{N}$; 1589, 1509, 1499, 1489, 1471, 1417, 1370 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1277, 1242, 1214, 1198, 1138, 1121, 1106, 1031 CO ; 875, 854, 837, 790, 757, 740, 722, 692 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.90 т (3H, Me), 1.10-2.12 м [30H , $(\text{CH}_2)_{15}$], 2.68 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.94 с (3H, MeO), 6.80-7.70 м (12H , $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 78.23; H 8.86; N 2.02. *M* 569.5. $\text{C}_{38}\text{H}_{51}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 77.91; H 8.77; N 2.39. *M* 585.8.

(E)-4-Метакрилоилокси-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIл).

Выход 84%, т. пл. 126-127°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3100, 3085, 3055, 3045, 3017 $=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2982, 2970, 2930, 2885, 2850, 2835 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1730 $\text{C}=\text{O}$; 1683 $\text{C}=\text{C}$; 1627 $\text{C}=\text{N}$; 1598, 1584, 1503, 1492, 1477, 1461, 1419, 1376 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1274, 1231, 1212, 1199, 1151, 1124, 1099, 1031 CO ; 873, 860, 838, 820, 803, 775, 762, 743, 715, 698, 645, 618, 603 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.10 с (3H, Me), 3.94 с (3H, MeO), 5.80 с и 6.41 с (1H и 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.80-7.75 м (12H , $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.45 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 73.97; H 5.83; N 3.25. *M* 360.4. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 73.58; H 5.64; N 3.73. *M* 375.4.

(E)-3-Метокси-4-фенилацетилоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIм).

Выход 85%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3092, 3063, 3033, 3010 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2966, 2936, 2921, 2874, 2848, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1763 $\text{C}=\text{O}$; 1626 $\text{C}=\text{N}$; 1589, 1510, 1499, 1488, 1464, 1455, 1417, 1371 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1277, 1239, 1214, 1199, 1152, 1119, 1074, 1032 CO ; 860, 840, 791, 755, 729, 694, 660, 650, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.82 с (2H, CH_2), 3.94 с (3H, MeO), 6.80-7.75 м (17H , $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.45 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 77.19; H 5.48; N 2.92. *M* 422.8. $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 76.87; H 5.30; N 3.20. *M* 437.5.

(E)-3-Метокси-4-(3-фенилбутирилокси)бензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIн).

Выход 87%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3086, 3075, 3028, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2965, 2934, 2878, 2855, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1761 $\text{C}=\text{O}$; 1627 $\text{C}=\text{N}$; 1589, 1505, 1500, 1488, 1464, 1454, 1417, 1369 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1277, 1239, 1214, 1198, 1149, 1131, 1081, 1033 CO ; 880, 857, 838, 790, 758, 745, 700, 622 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45 д (3H, Me), 2.92 д (2H, CH_2), 3.40 к (1H, CH), 3.94 с (3H, MeO), 6.80-7.74 м (17H , $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.45 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 77.82; H 5.96; N 2.75. *M* 451.6. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 77.40; H 5.85; N 3.01. *M* 465.5.

(E)-4-Бензоилокси-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIо).

Выход 84%, т. пл. 112-113°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3030, 3010 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2970, 2945, 2925, 2884, 2850, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1743 $\text{C}=\text{O}$; 1629 $\text{C}=\text{N}$; 1593, 1506, 1487,

1465, 1450, 1416, 1370 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1278, 1255, 1233, 1212, 1195, 1151, 1121, 1080, 1061, 1035, 1024 CO ; 871, 844, 810, 790, 760, 740, 710, 692, 680, 619 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.94 с (3H, MeO), 6.70-8.20 м (17H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.49 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 76.91; H 5.15; N 3.03. M 409.7. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 76.58; H 5.00; N 3.31. M 423.5.

(E)-4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIп). Выход 88%, т. пл. 92-93°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3075, 3060, 3045, 3020 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2974, 2940, 2925, 2876, 2850, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1721 $\text{C}=\text{O}$; 1629 $\text{C}=\text{N}$; 1589, 1506, 1488, 1460, 1455, 1417, 1377 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1279, 1240, 1214, 1195, 1151, 1140, 1123, 1104, 1075, 1032 CO ; 880, 862, 855, 832, 796, 780, 761, 755, 740, 720, 695, 675, 622 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.95 с (3H, MeO), 6.70-8.50 м (15H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.50 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 65.98; H 4.47; Cl 13.88; N 2.50. M 480.3. $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 65.60; H 4.28; Cl 14.34; N 2.83. M 494.4.

(E)-4-(4-Бромбензоилокси)-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIр). Выход 87%, т. пл. 118-119°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3082, 3060, 3040, 3030, 3011 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2970, 2940, 2922, 2870, 2860, 2845, 2835 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1739 $\text{C}=\text{O}$; 1629 $\text{C}=\text{N}$; 1588, 1510, 1496, 1481, 1460, 1420, 1395 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1294, 1262, 1239, 1214, 1202, 1161, 1113, 1072, 1031, 1010 CO ; 866, 845, 820, 810, 751, 695, 676, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.95 с (3H, MeO), 6.70-8.20 м (16H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.51 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 64.93; H 4.19; Br 15.45; N 2.34. M 492.6. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{BrNO}_4$. Вычислено, %: C 64.55; H 4.01; Br 15.91; N 2.79. M 502.4.

(E)-3-Метокси-4-(3-нитробензоилокси)бензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIс). Выход 86%, т. пл. 119-120°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3110, 3100, 3090, 3070, 3050, 3040, 3010 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2978, 2940, 2925, 2880, 2845, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1742 $\text{C}=\text{O}$; 1630 $\text{C}=\text{N}$; 1620, 1590, 1586, 1506, 1500, 1488, 1466, 1440, 1418, 1370 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1539, 1352 NO_2 ; 1283, 1252, 1232, 1211, 1197, 1150, 1121, 1110, 1100, 1080, 1035 CO ; 865, 857, 840, 825, 815, 775, 755, 714, 705, 690, 655, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.94 (3H, MeO), 6.70-9.15 м (16H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.49 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 69.68; H 4.47; N 5.60. M 455.3. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.23; H 4.30; N 5.98. M 468.5.

(E)-4-Метилкарбонатоокси-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (IIIт). Выход 84%, т. пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3080, 3070, 3060, 3016, 3002 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2978, 2953, 2940, 2920, 2880, 2840, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1764 $\text{C}=\text{O}$; 1628 $\text{C}=\text{N}$; 1597, 1587, 1508, 1490, 1485, 1465, 1440, 1417, 1373 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1275, 1265, 1256, 1235, 1213, 1194, 1151, 1119, 1103, 1056, 1034 CO ; 871, 858, 830, 800, 776, 758, 730, 720, 694, 650, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.94 (3H, 3-MeO), 3.97 с (3H, 4-MeOC(O)O), 6.85-7.75 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.44 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 70.35; H 5.21; N 3.28. M 367.7. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 70.02; H 5.07; N 3.71. M 377.4.

(Е)-3-Метокси-4-этилкарбонатооксибензилиден(4-феноксифенил)амин (Шу). Выход 85%, т. пл. 73-74°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3060, 3040, 3008 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2985, 2960, 2928, 2900, 2880, 2850, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1756 C=O ; 1626 C=N ; 1589, 1510, 1499, 1489, 1441, 1430, 1385 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1279, 1244, 1215, 1200, 1162, 1123, 1063, 1045 CO ; 880, 860, 840, 822, 790, 786, 747, 691, 621 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45 т (3H, Me), 3.93 с (3H, MeO), 4.18 к (2H, CH_2), 6.85-7.72 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 70.89; H 5.62; N 3.19. M 376.2. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 70.58; H 5.41; N 3.58. M 391.4.

(Е)-4-(м-Карборан-С-метаноилокси)-3-метоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (Шф). Выход 84%, т. пл. 120-121°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3062, 3045, 3015 $\text{CH}_{\text{аром.}}$ и $\text{CH}_{\text{карб.}}$; 2967, 2929, 2880, 2845 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 2606 BH ; 1745 C=O ; 1630 C=N ; 1589, 1505, 1488, 1464, 1417, 1384 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1325, 1279, 1242, 1218, 1193, 1167, 1147, 1125, 1029 CO ; 876, 855, 840, 820, 790, 750, 740, 690, 630, 610 $\text{CH}_{\text{аром.}}$ и $\text{CH}_{\text{карб.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.12 уш. с (1H, $\text{CH}_{\text{карб.}}$), 3.94 с (3H, MeO), 6.70-7.80 (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.42 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 56.83; H 5.74; B 21.68; N 2.42. M 473.6. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{B}_{10}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 56.43; H 5.56; B 22.08; N 2.86. M 489.6.

(Е)-3-Метокси-4-сукцинилоксибензилиден(4-феноксифенил)амин (Шх). Выход 87%, т. пл. 161-162°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3080, 3060, 3040, 3015 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2970, 2944, 2934, 2900, 2870, 2845, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1748 C=O ; 1626 C=N ; 1598, 1588, 1504, 1489, 1468, 1417, 1372 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1273, 1243, 1211, 1194, 1166, 1150, 1117, 1034 CO ; 873, 863, 838, 818, 790, 780, 751, 740, 685, 675, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.07 с (4H, $(\text{CH}_2)_2$), 3.94 с (6H, 2MeO), 6.80-7.70 м (24H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (2H, 2 CH=N). Найдено, %: C 73.58; H 5.24; N 3.50. M 706.5. $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 73.32; H 5.03; N 3.89. M 720.8.

(Е)-4-Гидрокси-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил)амин (IVa). Выход 89%, т. пл. 63-64°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3350 OH ; 3080, 3065, 3035, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2980, 2065, 2934, 2910, 2878, 2847 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1621 C=N ; 1593, 1519, 1512, 1505, 1488, 1440, 1399, 1385 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1287, 1249, 1201, 1163, 1123, 1111, 1071, 1043 CO ; 866, 858, 837, 830, 815, 787, 780, 746, 711, 691, 614 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.48 т (3H, Me), 4.22 к (2H, CH_2O), 6.05 уш. с (1H, OH), 6.85-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.36 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 75.94; H 5.85; N 3.94. M 320.6. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 75.66; H 5.74; N 4.20. M 333.4.

(Е)-4-Метокси-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил)амин (IVб). Выход 89%, т. пл. 93-94°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3070, 3060, 3040, 3017, 3001 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2985, 2970, 2924, 2871, 2840 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1622 C=N ; 1592, 1587, 1577, 1512, 1501, 1487, 1433, 1385 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1269, 1234, 1207, 1190, 1164, 1138, 1111, 1026 CO ; 868, 834, 820, 805, 788, 773, 740, 730, 691, 616 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.52 т (3H, Me), 3.95 с (3H, MeO), 4.26 к (2H, CH_2O), 6.70-7.65 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.39 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 76.45; H 6.23; N 3.74. M 334.7. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 76.06; H 6.09; N 4.03. M 347.4.

(E)-4-Ацетилокси-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил)амин (IVв).

Выход 90%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3065, 3039, 3012 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2981, 2934, 2900, 2881, 2845 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1766 C=O ; 1626 C=N ; 1589, 1509, 1499, 1488, 1440, 1394, 1369 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1278, 1240, 1210, 1163, 1120, 1041, 1010 CO ; 873, 857, 836, 790, 753, 693, 670, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.43 т (3H, MeCH_2), 2.34 с (3H, Me), 4.14 к (2H, CH_2O), 6.70-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 73.90; H 5.76; N 3.37. M 362.8. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 73.58; H 5.64; N 3.73. M 375.4.

(E)-4-Пропионилокси-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил)амин

(IVг). Выход 87%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3065, 3039, 3009 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2981, 2940, 2900, 2881, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1764 C=O ; 1627 C=N ; 1588, 1500, 1488, 1431, 1394 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1275, 1240, 1213, 1161, 1136, 1121, 1074, 1042 CO ; 885, 874, 857, 838, 790, 755, 693, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.38 т (3H, $\text{MeCH}_2\text{C(O)}$), 1.43 т (3H, MeCH_2O), 2.68 к (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 4.14 к (2H, CH_2O), 6.70-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 74.43; H 6.11; N 3.35. M 370.9. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 74.02; H 5.95; N 3.60. M 389.5.

(E)-4-Бутирилокси-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил)амин (IVд).

Выход 84%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3065, 3039, 3008 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2975, 2934, 2900, 2875, 2830 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1763 C=O ; 1627 C=N ; 1589, 1505, 1500, 1487, 1431, 1390, 1368 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1276, 1240, 1213, 1161, 1143, 1120, 1075, 1042 CO ; 878, 856, 837, 790, 755, 693, 620 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.03 т (3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2\text{C(O)}$), 1.44 т (3H, MeCH_2O), 1.64 м (2H, MeCH_2CH_2), 2.54 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 4.14 к (2H, CH_2O), 6.70-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 74.72; H 6.25; N 3.12. M 391.0. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 74.42; H 6.25; N 3.47. M 403.5.

(E)-4-Изобутирилокси-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил)амин

(IVе). Выход 86%, т. пл. 87-88°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3070, 3061, 3052, 3017 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2982, 2970, 2934, 2895, 2884, 2873, 2840, 2827 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1755 C=O ; 1629 C=N ; 1600, 1589, 1581, 1510, 1500, 1493, 1480, 1465, 1432, 1415, 1390, 1380, 1368 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1285, 1270, 1239, 1213, 1167, 1118, 1099, 1040 CO ; 880, 863, 837, 794, 778, 745, 735, 702, 655, 645, 619 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.37 д (6H, Me_2C), 1.42 т (3H, Me), 2.88 м (1H, CH), 4.18 к (2H, CH_2O), 6.80-7.72 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 74.83; H 6.34; N 3.06. M 393.4. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 74.42; H 6.25; N 3.47. M 403.5.

(E)-4-Изовалерилокси-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил)амин

(IVж). Выход 84%, т. пл. 47-48°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3065, 3039, 3010 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2980, 2962, 2934, 2900, 2873, 2815 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1762 C=O ; 1627 C=N ; 1589, 1505, 1500, 1488, 1431, 1393, 1369 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1290, 1275, 1240, 1213, 1197, 1160, 1153, 1120, 1099, 1042 CO ; 876, 857, 838, 790, 755, 695, 621 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.13 д (6H, Me_2C), 1.42 т (3H, Me), 1.43-2.90 м (3H, CH и CH_2), 4.14 к

(2H, CH₂O), 6.70-7.70 м (12H, CH_{аром.}), 8.43 с (1H, CH=N). Найдено, %: С 75.08; Н 6.74; N 3.04. *М* 409.5. C₂₆H₂₇NO₄. Вычислено, %: С 74.80; Н 6.52; N 3.35. *М* 417.5.

(Е)-4-(4-Метилбензоилокси)-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил)амин (IVз). Выход 85%, т. пл. 80-81°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090, 3070, 3040, 3009 CH_{аром.}; 2980, 2970, 2924, 2900, 2878, 2848, 2820 CH_{алиф.}; 1733 C=O; 1626 C=N; 1611, 1587, 1498, 1488, 1430, 1390, 1370 C=C_{аром.}; 1269, 1260, 1243, 1212, 1196, 1172, 1161, 1118, 1070, 1042, 1018 CO; 873, 855, 837, 790, 780, 750, 744, 691, 625 CH_{аром.}. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.34 т (3H, MeCH₂), 2.48 с (3H, MeC₆H₄), 4.18 к (2H, CH₂O), 6.70-8.25 м (16H, CH_{аром.}), 8.49 с (1H, CH=N). Найдено, %: С 77.46; Н 5.70; N 2.74. *М* 438.8. C₂₉H₂₅NO₄. Вычислено, %: С 77.14; Н 5.58; N 3.10. *М* 451.5.

(Е)-4-Метилкарбонатоокси-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил)амин (IVи). Выход 84%, т. пл. 72-73°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090, 3080, 3064, 3035, 3004 CH_{аром.}; 2990, 2977, 2965, 2939, 2920, 2880, 2844, 2830 CH_{алиф.}; 1758 C=O; 1627 C=N; 1597, 1587, 1508, 1490, 1484, 1465, 1416, 1385, 1371 C=C_{аром.}; 1277, 1252, 1236, 1214, 1200, 1197, 1151, 1120, 1097, 1056, 1034 CO; 869, 855, 835, 817, 794, 777, 760, 750, 740, 715, 695, 645, 635, 619 CH_{аром.}. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.42 т (3H, MeCH₂), 3.97 с (3H, MeOC(O)O), 4.14 к (2H, CH₂O), 6.80-7.75 м (12H, CH_{аром.}), 8.44 с (1H, CH=N). Найдено, %: С 70.86; Н 5.53; N 3.32. *М* 380.2. C₂₃H₂₁NO₅. Вычислено, %: С 70.58; Н 5.41; N 3.58. *М* 391.4.

(Е)-4-Этилкарбонатоокси-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил)амин (IVк). Выход 83%, стекловидное вещество. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090, 3078, 3040, 3015 CH_{аром.}; 2982, 2937, 2901, 2876, 2822 CH_{алиф.}; 1765 C=O; 1628 C=N; 1589, 1507, 1499, 1488, 1432, 1394, 1369 C=C_{аром.}; 1279, 1244, 1215, 1200, 1163, 1122, 1097, 1055, 1043 CO; 874, 857, 837, 815, 790, 776, 755, 693, 619 CH_{аром.}. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.20-1.70 м (6H, 2Me), 4.00-4.50 м (4H, 2CH₂O), 6.80-7.75 м (12H, CH_{аром.}), 8.43 с (1H, CH=N). Найдено, %: С 71.45; Н 5.89; N 3.30. *М* 382.8. C₂₄H₂₃NO₅. Вычислено, %: С 71.10; Н 5.72; N 3.45. *М* 405.4.

(Е)-4-(*м*-Карборан-С-метаноилокси)-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил) амин (IVл). Выход 88%, т. пл. 132-133°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090, 3061, 3045, 3005 CH_{аром.} и CH_{карб.}; 2979, 2961, 2931, 2897, 2884, 2860, 2830 CH_{алиф.}; 2608 BH; 1758 C=O; 1625 C=N; 1589, 1508, 1488, 1456, 1424, 1388 C=C_{аром.}; 1290, 1237, 1212, 1190, 1160, 1115, 1105, 1036 CO; 869, 828, 796, 770, 728, 718, 691, 630, 619 CH_{аром.} и CH_{карб.}. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.45 т (3H, Me), 3.12 уш. с (1H, CH_{карб.}), 4.18 к (2H, CH₂O), 6.65-7.75 м (12H, CH_{аром.}), 8.42 с (1H, CH=N). Найдено, %: С 57.73; Н 5.89; В 21.07; N 2.54. *М* 488.5. C₂₄H₂₉B₁₀NO₄. Вычислено, %: С 57.24; Н 5.80; В 21.47; N 2.78. *М* 503.6.

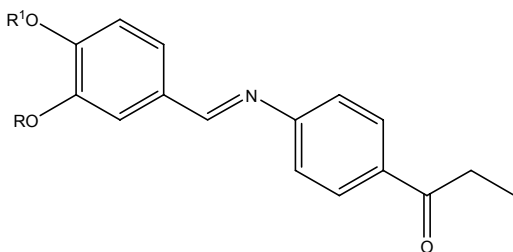
(Е)-4-Сукцинилокси-3-этоксibenзилиден(4-феноксифенил) амин (IVм). Выход 85%, т. пл. 155-156°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3070, 3060, 3040, 3004 CH_{аром.}; 2975, 2929, 2895, 2880, 2850, 2830 CH_{алиф.}; 1758 C=O; 1630 C=N; 1600, 1589, 1510, 1499, 1487, 1426, 1395 C=C_{аром.}; 1287, 1266, 1235, 1214, 1198, 1161,

1124, 1116, 1040 CO; 860, 840, 815, 793, 780, 740, 693, 665, 620 CH_{аром.}. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.44 т (6H, 2MeCH₂), 3.07 с (4H, (CH₂)₂), 4.14 к (4H, 2CH₂O), 6.80-7.70 м (24H, CH_{аром.}), 8.43 с (2H, 2CH=N). Найдено, %: С 74.01; Н 5.39; N 3.51. М 735.7. С₄₆H₄₀N₂O₈. Вычислено, %: С 73.78; Н 5.38; N 3.74. М 748.8.

Более подробно материалы подглавы 3.9. изложены в работе [72].

3.10. Азометины – производные 4-аминопропиофенона

4-Аминопропиофенон служит полупродуктом в синтезе анилиновых и азокрасителей, лекарственных препаратов, благодаря наличию в его молекуле реакционноспособной кетогруппы, его азометиновые производные могут подвергаться дальнейшим химическим превращениям и модификациям [210].



R = Me; R¹ = H (I), C(O)Me (II), C(O)Et (III), C(O)Pr (IV), C(O)Pr-*i* (V), C(O)(CH₂)₆Me (VI), C(O)(CH₂)₈Me (VII), C(O)(CH₂)₁₁Me (VIII), C(O)(CH₂)₁₆Me (IX), C(O)CMe=CH₂ (X), C(O)(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇Me-*цис* (XI), C(O)CH₂C₆H₅ (XII), C(O)CH₂CHMeC₆H₅ (XIII), C(O)(CH₂)₂OC₆H₄Me-4 (XIV), C(O)C₆H₅ (XV), C(O)C₆H₄Me-4 (XVI), C(O)C₆H₄Cl-4 (XVII), C(O)C₆H₃Cl₂-2,4 (XVIII), C(O)CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 (XIX), C(O)CH₂Br (XX), C(O)CHBrCHBrC₆H₅ (XXI), C(O)C₆H₄Br-4 (XXII), C(O)C₆H₄NO₂-3 (XXIII), ½ [(O)C(CH₂)₂C(O)] (XXIV); R = Et; R¹ = H (XXV), C(O)Me (XXVI), C(O)Et (XXVII), C(O)Pr (XXVIII), C(O)Pr-*i* (XXIX), C(O)CH₂CHMe₂ (XXX), C(O)C₆H₅ (XXXI), C(O)C₆H₄Me-4 (XXXII), C(O)C₆H₄Cl-2 (XXXIII), ½ [(O)C(CH₂)₂C(O)] (XXXIV).

Разработан препаративный метод синтеза ранее неизвестных ароматических азометинов, содержащих кетонные, простые и сложноэфирные группы конденсацией ванилина, ванилаля и их сложных эфиров с этиловым эфиром 4-аминопропиофеноном в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. Впервые получены ароматические азометины (основания Шиффа) (I-XXXIV) с препаративными выходами 90-94%. Реакция завершалась за 1.5-2 ч, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп.

Строение синтезированных азометинов (I-XXXIV) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, спектров ЯМР ¹H, ИК- и УФ-спектров (Таблицы 18 и 19.). Согласно данным ЯМР

^1H -спектроскопии, полученные азометины являются индивидуальными *E*-изомерами, чистота этих соединений составляет $98\pm 1\%$ [200]. В ЯМР ^1H -спектрах азометинов присутствует характеристический сигнал протона $\text{HC}=\text{N}$ в виде синглета в области 8.35-8.50 м.д. Сигнал этого протона в спектре *Z*-изомера обычно находится на ~ 0.5 м.д. в более слабом поле в результате попадания его в область дезэкранирования бензольного кольца аминокислотной части молекулы [200].

Таблица18.

Свойства азометинов на основе 4-аминопропиофенона (I-XXXIV).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		
			С	Н	N
I	90	122-123	72.34	6.18	4.80
II	94	52-53	70.42	6.03	4.04
III	91	112-113	71.12	6.34	3.93
IV	92	57-58	71.63	6.68	3.77
V	92	102-103	71.48	6.72	3.80
VI	92	56-57	73.53	7.79	3.21
VII	92	66-67	74.35	8.23	2.94
VIII	90	48-49	75.37	8.79	2.66
IX	92	46-47	76.83	9.54	2.36
X	93	72-73	72.14	6.17	3.71
XI	90	51-52	76.95	9.16	2.32
XII	92	111-112	75.05	5.86	3.28
XIII	91	105-106	75.76	6.48	3.05
XIV	93	115-116	73.08	6.32	2.92
XV	93	105-106	74.73	5.61	3.29
XVI	94	164-165	75.01	6.00	3.18
XVII ^{a)}	92	159-160	68.48	5.02	3.07
XVIII ^{b)}	90	147-148	63.45	4.37	2.80
XIX ^{b)}	92	107-108	62.03	4.48	2.64
XX ^{r)}	90	78-79	56.60	4.53	3.29
XXI ^{r)}	90	93-94	54.72	4.25	2.08
XXII ^{e)}	93	163-164	62.07	4.54	2.85
XXIII	94	143-144	66.80	4.84	6.40
XXIV	90	133-134	70.59	5.70	4.09
XXV	90	90-91	72.93	6.62	4.50
XXVI	93	70-71	70.98	6.37	3.90
XXVII	90	108-109	71.68	6.70	3.82
XXVIII	92	93-94	72.12	7.03	3.64

XXIX	91	101-102	72.10	7.00	3.70
XXX	92	66-67	72.58	7.32	3.42
XXXI	94	160-161	74.95	5.88	3.40
XXXII	93	146-147	75.42	6.21	2.92
XXXIII ^{ж)}	93	93-94	69.12	5.27	2.96
XXXIV	90	161-162	71.13	6.14	3.87

Продолжение таблицы 18.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
I	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	72.07	6.05	4.94	275.5	283.3
II	C ₁₉ H ₁₉ NO ₄	70.14	5.89	4.30	318.8	325.4
III	C ₂₀ H ₂₁ NO ₄	70.78	6.24	4.13	332.6	339.4
IV	C ₂₁ H ₂₃ NO ₄	71.37	6.56	3.96	337.0	353.4
V	C ₂₁ H ₂₃ NO ₄	71.37	6.56	3.96	343.5	353.4
VI	C ₂₅ H ₃₁ NO ₄	73.32	7.63	3.42	384.1	409.5
VII	C ₂₇ H ₃₅ NO ₄	74.11	8.06	3.20	422.7	437.6
VIII	C ₃₀ H ₄₁ NO ₄	75.12	8.62	2.92	460.3	479.7
IX	C ₃₅ H ₅₁ NO ₄	76.46	9.35	2.55	532.8	549.8
X	C ₂₁ H ₂₁ NO ₄	71.78	6.02	3.99	342.2	351.4
XI	C ₃₅ H ₄₉ NO ₄	76.74	9.02	2.56	530.4	547.8
XII	C ₂₅ H ₂₃ NO ₄	74.78	5.77	3.49	388.7	401.6
XIII	C ₂₇ H ₂₇ NO ₄	75.50	6.34	3.26	418.9	429.5
XIV	C ₂₇ H ₂₇ NO ₅	72.79	6.11	3.14	439.1	445.5
XV	C ₂₄ H ₂₁ NO ₄	74.40	5.46	3.62	380.0	387.4
XVI	C ₂₅ H ₂₃ NO ₄	74.78	5.77	3.49	390.5	401.6
XVII ^{а)}	C ₂₄ H ₂₀ NCIO ₄	68.33	4.79	3.32	412.3	421.9
XVIII ^{б)}	C ₂₄ H ₁₉ NCl ₂ O ₄	63.17	4.20	3.07	440.2	456.3
XIX ^{в)}	C ₂₅ H ₂₁ NCl ₂ O ₅	61.74	4.35	2.88	477.4	486.4
XX ^{г)}	C ₁₉ H ₁₈ NBrO ₄	56.45	4.49	3.46	387.6	404.3
XXI ^{д)}	C ₂₆ H ₂₃ NBr ₂ O ₄	54.47	4.04	2.44	560.8	573.3
XXII ^{е)}	C ₂₄ H ₂₀ NBrO ₄	61.82	4.32	3.00	454.1	466.3
XXIII	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	66.66	4.66	6.48	420.1	432.4
XXIV	C ₃₈ H ₃₆ N ₂ O ₈	70.36	5.59	4.32	635.4	648.7
XXV	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	72.71	6.44	4.71	290.6	297.4
XXVI	C ₂₀ H ₂₁ NO ₄	70.78	6.24	4.13	330.0	339.4
XXVII	C ₂₁ H ₂₃ NO ₄	71.37	6.56	3.96	341.3	353.4
XXVIII	C ₂₂ H ₂₅ NO ₄	71.91	6.86	3.81	358.8	367.4
XXIX	C ₂₂ H ₂₅ NO ₄	71.91	6.86	3.81	361.2	367.4

XXX	C ₂₃ H ₂₇ NO ₄	72.42	7.13	3.67	369.4	381.5
XXXI	C ₂₅ H ₂₃ NO ₄	74.78	5.77	3.49	390.2	401.6
XXXII	C ₂₆ H ₂₅ NO ₄	75.16	6.06	3.37	406.6	415.5
XXXIII ^{ж)}	C ₂₅ H ₂₂ NCIO ₄	68.89	5.09	3.21	420.7	435.9
XXXIV	C ₄₀ H ₄₀ N ₂ O ₈	70.99	5.96	4.14	663.1	676.8

Примечание. ^{а)} Найдено, %: Cl 8.17; вычислено, %: Cl 8.40. ^{б)} Найдено, %: Cl 15.36; вычислено, %: Cl 15.54. ^{в)} Найдено, %: Cl 14.24; вычислено, %: Cl 14.58. ^{г)} Найдено, %: Br 19.45; вычислено, %: Br 19.77. ^{д)} Найдено, %: Br 27.60; вычислено, %: Br 27.88. ^{е)} Найдено, %: Br 16.91; вычислено, %: Br 17.13. ^{ж)} Найдено, %: Cl 7.86; вычислено, %: Cl 8.13.

Таблица 19.

Данные ИК, УФ, и ЯМР¹ Н спектров азометинов (I-XXXIV).

№	Спектр ЯМР ¹ Н, δ, м, д.	ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} , нм (ε 10 ⁻³)
I	1.23 т (3H, Me), 2.92 к (2H, CH ₂), 3.93 с (3H, MeO), 4.25 уш. С (1H, OH), 6.50-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.34 с (1H, HC=N)	3359 (OH); 3090, 3060, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2974, 2936, 2930, 2901, 2880, 2855, 2830 (CH _{Alk}); 1676 (C=O); 1627 (C=N); 1584, 1562, 1518, 1460, 1453, 1431, 1390, 1380, 1340 (Ar); 1294, 1277, 1258, 1214, 1186, 1173, 1154, 1125, 1105, 1030, 1010, 975, 952 (C-O); 875, 870, 860, 825, 800, 755, 730, 640, 630, 610 (CH _{Ar})	204 (20), 220 (21), 255 (12), 308 (15)
II	1.25 т (3H, Me), 2.30 с (3H, MeCOO), 2.94 к (2H, CH ₂), 3.87 с (3H, MeO), 6.95-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.40 с (1H, HC=N)	3080, 3040, 3009 (=CH и CH _{Ar}); 2975, 2938, 2920, 2880, 2847 (CH _{Alk}); 1766, 1679 (C=O); 1631 (C=N); 1597, 1507, 1464, 1418, 1370, 1320 (Ar); 1275, 1216, 1196, 1181, 1151, 1120, 1031, 1013, 950, 905 (C-O); 870, 840, 802, 780, 760, 733, 665, 650, 615, 600 (CH _{Ar})	203 (19), 218 (20), 255 (10), 307 (15)
III	1.00-1.35 м (6H, 2Me), 2.55 к (2H, CH ₂), 2.94 к (2H, CH ₂), 3.88 с (3H, MeO), 6.95-8.08 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.40 с (1H, HC=N)	3085, 3060, 3050, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2995, 2980, 2940, 2925, 2908, 2880, 2840 (CH _{Alk}); 1765, 1681 (C=O); 1636 (C=N); 1598, 1587, 1563, 1510, 1468, 1450, 1410, 1347, 1315 (Ar); 1293, 1263,	203 (20), 218 (20), 255 (10), 307 (15)

		1216, 1191, 1160, 1140, 1109, 1077, 1031, 1011, 979, 952 (C-O); 890, 875, 862, 850, 830, 803, 776, 730, 670, 650, 620 (CH _{Ar})	
IV	1.06 т (3H, Me), 1.25 т (3H, Me), 1.66 м (2H, CH ₂), 2.56 т (2H, CH ₂), 2.96 к (2H, CH ₂), 3.88 с (3H, MeO), 7.00-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.40 с (1H, HC=N)	3080, 3065, 3006 (=CH и CH _{Ar}); 2971, 2937, 2904, 2876, 2850 (CH _{Alk}); 1766, 1679 (C=O); 1627 (C=N); 1595, 1585, 1513, 1462, 1417, 1370, 1354, 1320 (Ar); 1291, 1268, 1240, 1221, 1177, 1150, 1138, 1112, 1095, 1080, 1035, 1010, 980, 955 (C-O); 870, 860, 840, 800, 780, 760, 740, 650, 640, 620 (CH _{Ar})	203 (20), 217 (20), 255 (10), 307 (14)
V	1.25 т (3H, Me), 1.36 д (6H, Me ₂ C), 2.70-3.30 м (3H, CH и CH ₂), 3.87 с (3H, MeO), 7.00-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.40 с (1H, HC=N)	3080, 3065, 3040, 3012 (=CH и CH _{Ar}); 2976, 2938, 2909, 2877, 2840 (CH _{Alk}); 1762, 1684 (C=O); 1631 (C=N); 1597, 1567, 1506, 1467, 1419, 1387, 1377, 1350, 1318 (Ar); 1273, 1219, 1203, 1178, 1151, 1122, 1093, 1034, 952, 910 (C-O); 866, 850, 801, 780, 750, 734, 660, 640, 620 (CH _{Ar})	203 (19), 218 (20), 255 (10), 307 (15)
VI	0.94 т (3H, Me), 1.24 т (3H, Me), 1.35 м [8H, (CH ₂) ₄], 1.80 м (2H, CH ₂), 2.30-3.30 м (4H, 2CH ₂), 3.88 с (3H, MeO), 6.98-8.12 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	3080, 3060, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2929, 2870, 2856 (CH _{Alk}); 1765, 1687 (C=O); 1628 (C=N); 1599, 1585, 1505, 1466, 1420, 1379, 1357, 1318 (Ar); 1273, 1217, 1199, 1180, 1150, 1139, 1120, 1110, 1033, 955, 920 (C-O); 873, 850, 830, 800, 780, 733, 655, 630, 610 (CH _{Ar})	204 (18), 217 (20), 254 (9), 307 (14)
VII	0.92 т (3H, Me), 1.24 т (3H, Me), 1.10-1.55 м [12H, (CH ₂) ₆], 1.83 т (2H, CH ₂), 2.58 т (2H, CH ₂), 2.98 к (2H, CH ₂), 3.91 с (3H, MeO), 7.10-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.39 с (1H, HC=N)	3080, 3055, 3040, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2923, 2865, 2852 (CH _{Alk}); 1751, 1677 (C=O); 1627 (C=N); 1583, 1570, 1507, 1468, 1455, 1418, 1377, 1350 (Ar); 1279, 1261, 1219, 1199, 1175, 1153, 1142, 1121, 1038, 1016, 980, 953, 922 (C-O); 872, 858, 840, 803, 760, 724, 696, 650, 617 (CH _{Ar})	204 (18), 217 (20), 254 (9), 308 (14)

VIII	0.94 т (3H, Me), 1.24 т (3H, Me), 1.10-1.60 м [18H, (CH ₂) ₉], 1.84 т (2H, CH ₂), 2.58 т (2H, CH ₂), 2.98 к (2H, CH ₂), 3.90 с (3H, MeO), 7.10-8.12 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.39 с (1H, HC=N)	3080, 3070, 3045, 3015 (=CH и CH _{Ar}); 2970, 2920, 2870, 2850 (CH _{Alk}); 1763, 1672 (C=O); 1626 (C=N); 1597, 1579, 1513, 1471, 1464, 1417, 1380, 1356, 1315 (Ar); 1292, 1271, 1250, 1224, 1200, 1180, 1160, 1147, 1113, 1090, 1034, 1015, 945, 920 (C-O); 868, 845, 830, 810, 800, 775, 755, 730, 718, 700, 645, 635, 620 (CH _{Ar})	204 (19), 217 (20), 254 (10), 307 (14)
IX	0.94 т (3H, Me), 1.23 т (3H, Me), 1.10-1.62 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.84 т (2H, CH ₂), 2.60 т (2H, CH ₂), 2.96 к (2H, CH ₂), 3.90 с (3H, MeO), 7.08-8.12 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	3080, 3060, 3030, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2965, 2917, 2850 (CH _{Alk}); 1766, 1681 (C=O); 1630 (C=N); 1597, 1509, 1467, 1417, 1378, 1357, 1320 (Ar); 1277, 1220, 1200, 1155, 1140, 1121, 1100, 1055, 1034, 991, 952, 920 (C-O); 864, 850, 835, 800, 770, 755, 720, 660, 640, 625, 615 (CH _{Ar})	203 (18), 217 (20), 254 (9), 307 (14)
X	1.22 т (3H, Me), 2.07 с (3H, Me), 3.06 к (2H, CH ₂), 3.90 с (3H, MeO), 5.77 с (1H, =CH), 6.35 с (1H, =CH), 7.10-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	3085, 3060, 3040, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2970, 2935, 2900, 2880, 2850 (CH _{Alk}); 1732, 1678 (C=O); 1660 (C=C); 1628 (C=N); 1592, 1560, 1507, 1460, 1416, 1376, 1355, 1321 (Ar); 1277, 1237, 1219, 1174, 1160, 1141, 1130, 1081, 1035, 1011, 951 (C-O); 874, 840, 810, 798, 750, 730, 650, 640, 630, 600 (=CH и CH _{Ar})	205 (22), 220 (25), 255 (11), 307 (15)
XI	0.90 т (3H, Me), 1.23 т (3H, Me), 1.08-2.20 м [26H, (CH ₂) ₆ и (CH ₂) ₇], 2.62 т (2H, CH ₂), 2.98 к (2H, CH ₂), 3.89 с (3H, MeO), 5.40 т [2H, 2(=CH)], 7.08-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.39 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3040, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2955, 2925, 2854 (CH _{Alk}); 1766, 1686 (C=O); 1655 (C=C); 1630 (C=N); 1597, 1560, 1507, 1464, 1380, 1357, 1325 (Ar); 1275, 1242, 1219, 1181, 1150, 1119, 1080, 1035, 1010, 955 (C-O); 880, 840, 800, 785, 760, 730, 715, 660, 640, 620, 600 (=CH и CH _{Ar})	205 (22), 218 (22), 254 (10), 308 (14)
XII	1.27 т (3H, Me), 2.55 к	3090, 3070, 3020 (=CH и CH _{Ar});	207 (29),

	(2H, CH ₂), 3.83 с (2H, CH ₂), 3.93 с (3H, MeO), 6.94-8.10 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.42 с (1H, HC=N)	2976, 2936, 2920, 2897, 2885, 2855 (CH _{Alk}); 1765, 1679 (C=O); 1632 (C=N); 1597, 1577, 1511, 1499, 1465, 1454, 1410, 1365, 1349, 1321 (Ar); 1292, 1267, 1221, 1160, 1125, 1112, 1080, 1028, 980, 951, 930 (C-O); 870, 864, 855, 840, 830, 803, 770, 760, 731, 701, 660, 640, 615 (CH _{Ar})	220 (21), 254 (11), 308 (16)
XIII	1.26 т (3H, Me), 1.45 д (3H, Me), 2.56 к (2H, CH ₂), 2.90 д (2H, CH ₂), 3.42 к (1H, CH), 3.93 с (3H, MeO), 6.96-8.10 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.42 с (1H, HC=N)	3090, 3080, 3031, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2969, 2934, 2912, 2874, 2840 (CH _{Alk}); 1762, 1682 (C=O); 1630 (C=N); 1595, 1580, 1508, 1460, 1414, 1359, 1340, 1317 (Ar); 1288, 1265, 1219, 1195, 1170, 1157, 1135, 1111, 1085, 1031, 1020, 980, 954, 940, 920 (C-O); 873, 856, 840, 802, 770, 762, 730, 704, 660, 640, 621 (CH _{Ar})	207 (30), 220 (20), 255 (10), 308 (16)
XIV	1.27 т (3H, Me), 2.34 с (3H, Me), 2.85-3.20 м (4H, 2CH ₂), 3.94 с (3H, MeO), 4.42 т (2H, CH ₂ CO), 6.90-8.10 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.44 с (1H, HC=N)	3080, 3070, 3025, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2985, 2935, 2915, 2905, 2890, 2855 (CH _{Alk}); 1751, 1684 (C=O); 1632 (C=N); 1600, 1586, 1570, 1511, 1475, 1460, 1417, 1398, 1365, 1350, 1315 (Ar); 1278, 1259, 1243, 1220, 1200, 1164, 1116, 1080, 1045, 1032, 1012, 970, 950 (C-O); 878, 850, 825, 816, 800, 755, 735, 725, 670, 640, 630, 618 (CH _{Ar})	205 (27), 220 (26), 255 (12), 307 (15)
XV	1.28 т (3H, Me), 3.05 к (2H, CH ₂), 3.96 с (3H, MeO), 7.15-8.22 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.48 с (1H, HC=N)	3090, 3080, 3060, 3040, 3015 (=CH и CH _{Ar}); 2990, 2980, 2940, 2900, 2880, 2850, 2830, 2805 (CH _{Alk}); 1743, 1680 (C=O); 1630 (C=N); 1601, 1585, 1568, 1505, 1466, 1435, 1420, 1379, 1350, 1320 (Ar); 1279, 1245, 1225, 1217, 1197, 1186, 1149, 1119, 1090, 1034, 980, 949 (C-O); 880, 865, 850, 810, 800, 790, 756, 730, 705, 690, 650, 620 (CH _{Ar})	204 (22), 218 (20), 242 (22), 256 (14), 310 (17)

XVI	1.28 т (3H, Me), 2.48 с (3H, Me), 3.04 к (2H, CH ₂), 3.96 с (3H, MeO), 7.00-8.24 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.48 с (1H, HC=N)	3080, 3070, 3040, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2940, 2920, 2900, 2880, 2850, 2830 (CH _{Alk}); 1729, 1676 (C=O); 1632 (C=N); 1604, 1588, 1560, 1510, 1459, 1416, 1375, 1340, 1320 (Ar); 1283, 1270, 1219, 1199, 1180, 1171, 1152, 1122, 1110, 1078, 1035, 1019, 985, 952 (C-O); 864, 855, 840, 825, 800, 785, 741, 730, 680, 645, 630, 620 (CH _{Ar})	207 (24), 220 (27), 254 (30), 308 (17)
XVII	1.30 т (3H, Me), 3.06 к (2H, CH ₂), 3.97 с (3H, MeO), 6.30-8.25 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.50 с (1H, HC=N)	3100, 3080, 3050, 3030, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2974, 2935, 2906, 2880, 2845 (CH _{Alk}); 1743, 1679 (C=O); 1630 (C=N); 1587, 1507, 1490, 1459, 1417, 1400, 1377, 1340, 1315 (Ar); 1278, 1258, 1218, 1201, 1149, 1124, 1090, 1072, 1034, 1012, 990, 980, 945 (C-O); 875, 860, 847, 800, 780, 749, 740, 725, 680, 650, 640, 620 (CH _{Ar}); 520 (C-Cl)	204 (36), 219 (28), 255 (18), 307 (17)
XVIII	1.30 т (3H, Me), 3.05 к (2H, CH ₂), 3.97 с (3H, MeO), 6.40-8.45 м (10H, 2C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.50 с (1H, HC=N)	3100, 3090, 3075, 3050, 3040, 3020, 3000 (=CH и CH _{Ar}); 2976, 2936, 2930, 2900, 2880, 2855 (CH _{Alk}); 1756, 1672 (C=O); 1629 (C=N); 1581, 1511, 1466, 1414, 1376, 1352, 1315 (Ar); 1292, 1271, 1234, 1219, 1195, 1158, 1109, 1086, 1030, 980, 953 (C-O); 873, 850, 830, 801, 764, 725, 676, 645, 630, 613 (CH _{Ar}); 530, 550 (C-Cl)	209 (44), 220 (32), 258 (25), 308 (17)
XIX	1.29 т (3H, Me), 3.04 к (2H, CH ₂), 3.96 с (3H, MeO), 4.98 с (2H, CH ₂), 6.95-8.10 м (10H, 2C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.48 с (1H, HC=N)	3090, 3080, 3050, 3025, 3000 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2940, 2920, 2905, 2880, 2855, 2830 (CH _{Alk}); 1792, 1688 (C=O); 1632 (C=N); 1588, 1507, 1481, 1460, 1416, 1395, 1380, 1350, 1315 (Ar); 1295, 1283, 1269, 1217, 1176, 1148, 1119, 1105, 1081, 1031, 975, 960, 950 (C-O); 870, 860, 850, 840, 830,	205 (40), 219 (27), 256 (14), 307 (16)

		806, 770, 760, 735, 700, 685, 640, 630, 615, 605 (CH _{Ar}); 545, 555 (C-Cl)	
XX	1.26 т (3H, Me), 2.96 к (2H, CH ₂), 3.89 с (3H, MeO), 4.42 с (2H, CH ₂), 6.95-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.42 с (1H, HC=N)	3100, 3067, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2973, 2938, 2880, 2850 (CH _{Alk}); 1740, 1673 (C=O); 1594, 1515, 1464, 1435, 1409, 1378 (Ar); 1291, 1270, 1223, 1180, 1155, 1126, 1080, 1030, 970, 955 (C-O); 860, 825, 800, 780, 730, 630 (CH _{Ar}); 545 (C-Br)	204 (20), 218 (22), 255 (10), 307 (15)
XXI	1.27 т (3H, Me), 2.23 д (1H, CH), 2.97 к (2H, CH ₂), 3.92 с (3H, Me), 4.96-5.72 м (1H, CH), 6.90-8.15 м (12H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.46 с (1H, =CH)	3095, 3070, 3035, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2940, 2905, 2880, 2840, 2830 (CH _{Alk}); 1739, 1681 (C=O); 1633 (C=N); 1595, 1506, 1462, 1449, 1417, 1375, 1448, 1317 (Ar); 1277, 1230, 1218, 1195, 1180, 1151, 1121, 1080, 1060, 1032, 970, 953 (C-O); 863, 850, 800, 764, 740, 693, 650, 640, 625, 605 (CH _{Ar}); 515 (C-Br)	208 (30), 220 (21), 255 (10), 308 (16)
XXII	1.31 т (3H, Me), 3.05 к (2H, CH ₂), 3.98 с (3H, MeO), 6.70-8.25 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.52 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3040, 3020, 3000 (=CH и CH _{Ar}); 2985, 2940, 2930, 2905, 2880, 2845, 2830 (CH _{Alk}); 1736, 1680 (C=O); 1631 (C=N); 1582, 1570, 1506, 1490, 1470, 1445, 1417, 1400, 1377, 1345, 1315 (Ar); 1285, 1260, 1219, 1199, 1175, 1153, 1125, 1113, 1070, 1033, 1010, 990, 980, 950 (C-O); 876, 847, 800, 780, 743, 730, 680, 650, 640, 620 (CH _{Ar}); 540 (C-Br)	206 (38), 218 (30), 255 (16), 307 (17)
XXIII	1.32 т (3H, Me), 3.06 к (2H, CH ₂), 3.99 с (3H, MeO), 6.80-9.15 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.56 с (1H, HC=N)	3110, 3090, 3080, 3040, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2985, 2968, 2932, 2873, 2845, 2830 (CH _{Alk}); 1740, 1681 (C=O); 1634 (C=N); 1617, 1593, 1575, 1509, 1479, 1462, 1451, 1414, 1373, 1322 (Ar); 1534, 1347 (NO ₂); 1290, 1283, 1252, 1218, 1199, 1152, 1123, 1110, 1090, 1059, 1031, 1003, 975, 957	204 (33), 216 (50), 257 (22), 312 (25)

		(C-O); 864, 845, 810, 799, 755, 740, 715, 650, 619 (CH _{Ar})	
XXIV	1.25 т (6H, 2Me), 2.95 κ (4H, 2CH ₂), 3.06 с [4H, (CH ₂) ₂], 3.88 с (6H, 2MeO), 6.95-8.12 м (14H, 2C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.40 с (2H, 2HC=N)	3090, 3060, 3040, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2979, 2938, 2925, 2902, 2880, 2845, 2830 (CH _{Alk}); 1763, 1680 (C=O); 1626 (C=N); 1595, 1580, 1558, 1504, 1462, 1440, 1415, 1374, 1357, 1323 (Ar); 1274, 1241, 1215, 1185, 1170, 1149, 1117, 1081, 1030, 1011, 951 (C-O); 860, 838, 810, 796, 780, 745, 735, 720, 670, 640, 610, 600 (CH _{Ar})	203 (37), 218 (40), 256 (20), 307 (29)
XXV	1.24 т (3H, Me), 1.32 т (3H, Me), 2.92 κ (2H, CH ₂), 4.20 κ (2H, CH ₂), 4.35 уш. C (1H, OH), 6.52-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.34 с (1H, HC=N)	3361 (OH); 3090, 3068, 3045, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2973, 2939, 2901, 2875, 2840 (CH _{Alk}); 1677 (C=O); 1625 (C=N); 1585, 1561, 1512, 1441, 1412, 1386, 1359, 1325 (Ar); 1276, 1244, 1230, 1205, 1174, 1158, 1120, 1043, 990, 980, 952 (C-O); 873, 860, 822, 801, 760, 740, 730, 630, 617 (CH _{Ar})	204 (20), 220 (21), 255 (12), 308 (14)
XXVI	1.25 т (3H, Me), 1.42 т (3H, Me), 2.30 с (3H, MeCOO), 2.94 κ (2H, CH ₂), 4.18 κ (2H, CH ₂), 6.96-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.40 с (1H, HC=N)	3070, 3035, 3006 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2937, 2903, 2879, 2835 (CH _{Alk}); 1767, 1680 (C=O); 1630 (C=N); 1594, 1511, 1478, 1441, 1415, 1393, 1369, 1317 (Ar); 1287, 1274, 1215, 1195, 1179, 1159, 1120, 1040, 1012, 975, 952, 903 (C-O); 870, 834, 801, 790, 775, 744, 670, 633, 600 (CH _{Ar})	204 (20), 217 (20), 255 (10), 307 (15)
XXVII	1.00-1.34 м (6H, 2Me), 1.43 т (3H, Me), 2.54 κ (2H, CH ₂), 2.94 κ (2H, CH ₂), 4.18 κ (2H, CH ₂), 6.95-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.40 с (1H, HC=N)	3070, 3035, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2930, 2880, 2835 (CH _{Alk}); 1759, 1674 (C=O); 1599, 1586, 1505, 1460, 1432, 1396, 1383, 1354, 1325 (Ar); 1289, 1272, 1217, 1180, 1159, 1132, 1116, 1080, 1040, 1008, 980, 960 (C-O); 875, 830, 805, 790, 770, 750, 735, 660, 650, 640, 625 (CH _{Ar})	204 (19), 218 (20), 254 (10), 307 (15)
XXVIII	1.05 т (3H, Me), 1.25 т (6H, 2Me), 1.64 м (2H,	3070, 3055, 3040, 3006 (=CH и CH _{Ar}); 2968, 2935, 2874, 2850,	203 (19), 217 (20),

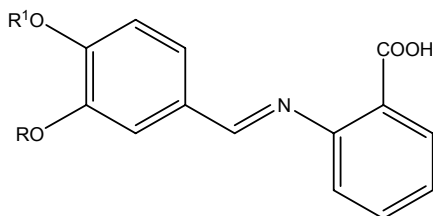
	CH ₂), 2.56 т (2H, CH ₂), 2.95 к (2H, CH ₂), 4.18 к (2H, CH ₂), 7.00-8.12 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.40 с (1H, HC=N)	2830 (CH _{Alk}); 1749, 1677 (C=O); 1630 (C=N); 1596, 1582, 1503, 2460, 2434, 1410, 1393, 1348, 1315 (Ar); 1288, 1270, 1240, 1220, 1181, 1161, 1151, 1118, 1080, 1041, 970, 951 (C-O); 869, 839, 802, 780, 745, 730, 645, 612 (CH _{Ar})	255 (11), 308 (15)
XXIX	1.24 т (3H, Me), 1.36 д (6H, Me ₂ C), 1.42 т (3H, Me), 2.68-3.30 м (3H, CH и CH ₂), 4.20 к (2H, CH ₂), 7.02-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.40 с (1H, HC=N)	3080, 3060, 3040, 3007 (=CH и CH _{Ar}); 2978, 2938, 2910, 2877 (CH _{Alk}); 1763, 1678 (C=O); 1628 (C=N); 1596, 1579, 1509, 1480, 1415, 1397, 1351, 1314 (Ar); 1290, 1162, 1117, 1098, 1045, 1020, 990, 975, 952 (C-O); 869, 850, 825, 810, 785, 740, 730, 655, 640, 613 (CH _{Ar})	204 (19), 218 (20), 255 (10), 307 (15)
XXX	1.14 д (6H, Me ₂ C), 1.24 т (3H, Me), 1.42 т (3H, Me), 1.44-3.36 м (5H, CH и 2CH ₂), 4.20 к (2H, CH ₂), 7.00-8.12 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	3080, 3060, 3040, 3007 (=CH и CH _{Ar}); 2981, 2970, 2937, 2874 (CH _{Alk}); 1752, 1676 (C=O); 1630 (C=N); 1600, 1580, 1504, 1465, 1434, 1389, 1355, 1317 (Ar); 1291, 1268, 1221, 1190, 1160, 1117, 1095, 1049, 980, 956 (C-O); 869, 850, 820, 806, 780, 745, 730, 700, 645, 635, 614 (CH _{Ar})	203 (19), 218 (20), 255 (10), 307 (15)
XXXI	1.28 т (3H, Me), 1.42 т (3H, Me), 3.05 к (2H, CH ₂), 4.22 к (2H, CH ₂), 7.12-8.30 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.42 с (1H, HC=N)	3090, 3065, 3030, 3006 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2940, 2905, 2880, 2845 (CH _{Alk}); 1730, 1681 (C=O); 1630 (C=N); 1584, 1508, 1490, 1480, 1455, 1430, 1410, 1395, 1377, 1355, 1317 (Ar); 1277, 1270, 1260, 1217, 1198, 1158, 1120, 1081, 1063, 1047, 1020, 1000, 995 (C-O); 880, 870, 845, 820, 805, 770, 707, 680, 620 (CH _{Ar})	204 (21), 217 (21), 244 (22), 256 (15), 310 (17)
XXXII	1.28 т (3H, Me), 1.44 т (3H, Me), 2.48 с (3H, Me), 3.04 к (2H, CH ₂), 4.24 к (2H, CH ₂), 7.02-8.24 м (11H, C ₆ H ₃ и	3085, 3055, 3040, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2977, 2933, 2900, 2880, 2830 (CH _{Alk}); 1729, 1681 (C=O); 1631 (C=N); 1610, 1602, 1585, 1510, 1475, 1431, 1410, 1380,	207 (25), 220 (27), 255 (30), 308 (16)

	2C ₆ H ₄), 8.46 с (1H, HC=N)	1350, 1318 (Ar); 1271, 1218, 1198, 1178, 1159, 1124, 1074, 1043, 1018, 990, 970, 954 (C-O); 870, 850, 840, 830, 804, 790, 780, 760, 745, 685, 640, 630, 625, 610 (CH _{Ar})	
XXXIII	1.29 т (3H, Me), 1.45 т (3H, Me), 3.06 к (2H, CH ₂), 4.26 к (2H, CH ₂), 6.40-8.25 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.50 с (1H, HC=N)	3095, 3080, 3070, 3040, 3030, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2977, 2960, 2926, 2875, 2854, 2820 (CH _{Alk}); 1748, 1678 (C=O); 1626 (C=N); 1584, 1506, 1475, 1432, 1415, 1394, 1375, 1350, 1312 (Ar); 1283, 1260, 1241, 1217, 1190, 1157, 1121, 1035, 980, 953, 905 (C-O); 874, 860, 848, 825, 802, 790, 770, 745, 705, 683, 655, 630, 618 (CH _{Ar}); 569 (C-Cl)	208 (40), 219 (28), 257 (22), 307 (17)
XXXIV	1.25 т (6H, 2Me), 1.43 т (6H, 2Me), 2.96 к (4H, 2CH ₂), 3.06 с [4H, (CH ₂) ₂], 4.20 к (4H, 2CH ₂), 6.96-8.12 м (14H, 2C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.40 с (2H, 2HC=N)	3090, 3080, 3060, 3040, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2977, 2937, 2903, 2880, 2830 (CH _{Alk}); 1751, 1673 (C=O); 1627 (C=N); 1597, 1582, 1561, 1511, 1480, 1426, 1396, 1370, 1358, 1314 (Ar); 1292, 1265, 1219, 1162, 1130, 1118, 1085, 1044, 1011, 980, 952, 920 (C-O); 869, 847, 830, 803, 780, 765, 725, 670, 640, 610 (CH _{Ar})	204 (36), 218 (40), 256 (20), 307 (28)

Более подробно материалы подглавы 3.10. изложены в работе [73].

3.11. Азометины – производные 2-аминобензойной кислоты

Антраниловая (2-аминобензойная) кислота является ферромоном некоторых насекомых [214, 215], принимает участие в процессах метаболизма [216-218]. Производные антраниловой кислоты обладают антимикробной, противовоспалительной и противоопухолевой активностью, жаропонижающим и местноанестезирующим действием [219-224].



R = Me, R¹ = H **3а**, C(O)Me **3б**, C(O)Et **3в**, C(O)Pr-н **3г**, C(O)Pr-и **3д**, C(O)(CH₂)₆Me **3е**, C(O)(CH₂)₈Me **3ж**, C(O)(CH₂)₁₁Me **3з**, C(O)(CH₂)₁₆Me **3и**, C(O)CH=CH₂ **3к**, C(O)CMe=CH₂ **3л**, C(O)(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇Me-цис **3м**, C(O)CH₂C₆H₅ **3н**, C(O)CH₂CHMeC₆H₅ **3о**, C(O)(CH₂)₂OC₆H₄Me-4 **3п**, C(O)C₆H₅ **3р**, C(O)C₆H₄Me-4 **3с**, C(O)C₆H₄Cl-2 **3т**, C(O)C₆H₄Cl-4 **3у**, C(O)C₆H₃Cl₂-2,4 **3ф**, C(O)CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 **3х**, C(O)CH₂Br **3и**, C(O)CHBrCHBrC₆H₅ **3ч**, C(O)C₆H₄Br-4 **3ш**, C(O)C₆H₄NO₂-3 **3щ**, 1/2 [(O)C(CH₂)₂C(O)] **3з**; IV, R = Et, R¹ = H **4а**, C(O)Me **4б**, C(O)Et **4в**, C(O)Pr-н **4г**, C(O)Pr-и **4д**, C(O)CH₂CHMe₂ **4е**, C(O)C₆H₅ **4ж**, C(O)C₆H₄Me-4 **4з**, C(O)C₆H₄Cl-2 **4и**, 1/2 [(O)C(CH₂)₂C(O)] **4к**.

Нами синтезированы новые, ранее не описанные азометины (основания Шиффа) на основе антраниловой кислоты и доступных природных альдегидофенолов (ванилина, ванилала и их сложных эфиров). 4-Гидрокси(алкилоилокси, арилоилокси)-3-метокси(этокси)фенилметил-(2-карбоксифенил)амины **3а-э**, **4а-к** получали конденсацией антраниловой кислоты с ванилином, ванилалем и их сложными эфирами **2** в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя (64-65°C). Реакция завершалась за 1.5-2 ч, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильной сложноэфирной группы. В результате этой реакции исходные соединения **1** и **2** превращены в соответствующие азометины **3а-э**, **4а-к** с количественным выходом 90-94%. Можно ожидать, что полученные соединения **3а-э**, **4а-к** окажутся перспективными для изучения их биологической активности, получения на их основе оптических материалов [225].

4-Гидрокси-3-метоксифенилметил-(2-карбоксифенил)амин (3а).

Выход 91%, т. пл. 172-173°C. Найдено (%): C 66.63, H 5.04, N 4.90. Вычислено для C₁₅H₁₃NO₄ (%): C 66.41, H 4.83, N 5.16. М: найдено 264.7, вычислено 271.3. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1800-3550 (ОН); 3090, 3070, 3040, 3010 (=CH и CH_{Ar}); 2957, 2924, 2853 (CH_{Alk}); 1690 (C=O); 1623 (C=N); 1600, 1590, 1513, 1465, 1452, 1426, 1390,

1370 (Ar); 1305, 1280, 1260, 1209, 1156, 1126, 1090, 1030 (C-O); 847, 815, 800, 760, 755, 690, 660, 650, 610 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (40000), 254 (17000), 325 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 3.87 (CH₃, с), 6.30-7.74 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 7.90 и 8.00 (HC=N, с и с), 9.75 (CO₂H, с).

4-Ацетилокси-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин (3б).

Выход 93%, т. пл. 166-167°C. Найдено (%): С 65.32, Н 4.96, N 4.30. Вычислено для C₁₇H₁₅NO₅ (%): С 65.17, Н 4.83, N 4.47. М: найдено 304.1, вычислено 313.3. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2030-1650 (ОН); 3090, 3080, 3065, 3030, 3010 (=CH и CH_{Ar}); 2960, 2940, 2922, 2880, 2840, 2830 (CH_{Alk}); 1757, 1706 (C=O); 1623 (C=N); 1592, 1505, 1466, 1449, 1421, 1397, 1374 (Ar); 1281, 1220, 1199, 1156, 1125, 1030, 1015 (C-O); 847, 830, 790, 770, 755, 720, 693, 680, 640, 615 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (41000), 255 (18000), 325 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 2.27 с [CH₃C(O), с], 3.88 (CH₃, с), 6.30-7.75 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.10 и 8.20 (HC=N, с и с), 9.95 (CO₂H, с).

4-Пропионилокси-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин

(3в). Выход 90%, т. пл. 105-106°C. Найдено (%): С 66.38, Н 5.49, N 3.93. Вычислено для C₁₈H₁₇NO₅ (%): С 66.05, Н 5.23, N 4.28. М: найдено 318.8, вычислено 327.3. ИК- спектр (ν , см⁻¹): 2050-3620 (ОН); 3080, 3064, 3040, 3015 (=CH и CH_{Ar}); 2980, 2941, 2883, 2831 (CH_{Alk}); 1762, 1695 (C=O); 1622 (C=N); 1591, 1507, 1464, 1421, 1397, 1354 (Ar); 1320, 1287, 1242, 1201, 1154, 1121, 1075, 1056, 1033, 991 (C-O); 888, 860, 847, 830, 800, 785, 762, 750, 693, 650, 640, 630, 615 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (41000), 255 (17000), 325 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 1.28 (CH₃, т), 2.55 к (CH₂, к), 3.88 (CH₃O, с), 6.30-7.75 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.10 и 8.20 (HC=N, с и с), 9.94 (CO₂H, с).

4-н-Бутирилокси-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин

(3г). Выход 90%, т. пл. 112-113°C. Найдено (%): С 67.04, Н 5.78, N 3.87. Вычислено для C₁₉H₁₉NO₅ (%): С 66.85, Н 5.61, N 4.10. М: найдено 336.4, вычислено 341.4. ИК- спектр (ν , см⁻¹): 2030-3650 (ОН); 3085, 3070, 3040, 3010 (=CH и CH_{Ar}); 2990, 2956, 2932, 2880, 2850, 2835 (CH_{Alk}); 1763, 1707 (C=O); 1628 (C=N); 1600, 1590, 1508, 1455, 1422, 1410, 1390, 1381 (Ar); 1281, 1242, 1203, 1158, 1137, 1124, 1099, 1054, 1032, 1003, 995 (C-O); 846, 840, 803, 775, 750, 698, 660, 630, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (40000), 255 (18000), 325 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 1.04 (CH₃, т), 1.65 (CH₂, м), 2.55 (CH₂, т), 3.88 (CH₃O, с), 6.30-7.80 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.10 и 8.20 (HC=N, с и с), 9.96 (CO₂H, с).

4-и-Бутирилокси-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин

(3д). Выход 91%, т. пл. 126-127°C. Найдено (%): С 67.17, Н 5.80, N 3.82. Вычислено для C₁₉H₁₉NO₅ (%): С 66.85, Н 5.61, N 4.10. М: найдено 334.3, вычислено 341.4. ИК- спектр (ν , см⁻¹): 2100-3650 (ОН); 3080, 3070, 3035, 3020 (=CH и CH_{Ar}); 2970, 2939, 2875, 2854, 2840 (CH_{Alk}); 1755, 1705 (C=O); 1624 (C=N); 1597, 1506, 1466, 1450, 1421, 1398, 1380 (Ar); 1282, 1242, 1220, 1202, 1183, 1157, 1127, 1096, 1030, 1004, 975 (C-O); 861, 848, 819, 790, 775, 762, 743, 693, 650, 616 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 221 (40000), 253 (16000), 310 (6000), 335 (6000).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.34 $[(\text{CH}_3)_2\text{C}$, д], 2.81 (CH, м), 3.89 (CH_3 , с), 6.40-7.90 (C_6H_3 и C_6H_4 , м), 8.12 и 8.25 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.96 (CO_2H , с).

4-н-Каприлоилокси-3-метоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин

(3е). Выход 94%, т. пл. 65-66°C. Найдеио (%): С 69.73, Н 7.09, N 3.31. Вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_5$ (%): С 69.50, Н 6.85, N 3.52. М: найдеио 391.7, вычислено 397.5. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2100-3650 (ОН); 3085, 3074, 3045, 3015 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2955, 2930, 2856 (CH_{Alk}); 1757, 1698 ($\text{C}=\text{O}$); 1619 ($\text{C}=\text{N}$); 1594, 1508, 1488, 1465, 1421, 1378 (Ar); 1323, 1278, 1253, 1243, 1200, 1156, 1145, 1122, 1101, 1056, 1032 995 (C-O); 870, 845, 830, 803, 780, 756, 740, 695, 655, 640, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 221 (41000), 254 (17000), 312 (6000), 334 (6000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.94 (CH_3 , т), 1.35 $[(\text{CH}_2)_4$, м], 1.82 (CH_2 , м), 2.60 (CH_2 , м), 3.89 (CH_3O , с), 6.40-7.88 (C_6H_3 и C_6H_4 , м), 8.12 и 8.24 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.95 (CO_2H , с).

4-н-Каприноилокси-3-метоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин

(3ж). Выход 93%, т. пл. 105-106°C. Найдеио (%): С 70.91, Н 7.52, N 2.98. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_5$ (%): С 70.57, Н 7.34, N 3.29. М: найдеио 420.8, вычислено 425.5. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2030-3620 (ОН); 3080, 3060, 3040, 3010 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2954, 2924, 2853 (CH_{Alk}); 1753, 1699 ($\text{C}=\text{O}$); 1622 ($\text{C}=\text{N}$); 1596, 1507, 1466, 1450, 1420, 1397, 1377 (Ar); 1320, 1279, 1242, 1197, 1155, 1121, 1102, 1056, 1031, 999 (C-O); 860, 848, 835, 790, 762, 745, 725, 695, 660, 635, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 221 (41000), 254 (16000), 312 (5000), 334 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.89 (CH_3 , т), 1.22-1.60 $[(\text{CH}_2)_6$, м], 1.84 (CH_2 , т), 2.64 (CH_2 , т), 3.89 (CH_3O , с), 6.40-7.90 (C_6H_3 и C_6H_4 , м), 8.12 и 8.26 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.95 (CO_2H , с).

4-н-Тридеканоилокси-3-метоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (3з).

Выход 90%, т. пл. 97-98°C. Найдеио (%): С 72.18, Н 8.14, N 2.76. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{NO}_5$ (%): С 71.92, Н 7.98, N 3.00. М: найдеио 461.3, вычислено 467.6. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2100-3640 (ОН); 3080, 3065, 3040, 3020, 3010 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2955, 2922, 2852 (CH_{Alk}); 1748, 1706 ($\text{C}=\text{O}$); 1623 ($\text{C}=\text{N}$); 1596, 1507, 1466, 1453, 1421, 1398, 1380 (Ar); 1320, 1282, 1240, 1220, 1198, 1155, 1123, 1110, 1060, 1028, 1003 (C-O); 860, 852, 840, 790, 762, 746, 720, 695, 655, 640, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 221 (40000), 253 (16000), 311 (5000), 335 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.90 (CH_3 , т), 1.18-1.68 $[(\text{CH}_2)_9$, м], 1.78 (CH_2 , м), 2.64 (CH_2 , м), 3.88 (CH_3O , с), 6.45-8.02 (C_6H_3 и C_6H_4 , м), 8.10 и 8.25 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.94 (CO_2H , с).

4-н-Стеароилокси-3-метоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин

(3и). Выход 90%, т. пл. 63-64°C. Найдеио (%): С 74.11, Н 9.13, N 2.42. Вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NO}_5$ (%): С 73.71, Н 8.81, N 2.60. М: найдеио 530.1, вычислено 537.7. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2120-3660 (ОН); 3090, 3080, 3070, 3040, 3007 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2960, 2917, 2850 (CH_{Alk}); 1762, 1704 ($\text{C}=\text{O}$); 1624 ($\text{C}=\text{N}$); 1597, 1507, 1471, 1421, 1400, 1379, 1354 (Ar); 1313, 1281, 1241, 1220, 1199, 1155, 1122, 1101, 1056, 1032, 1000 (C-O); 860, 845, 835, 800, 790, 762, 719, 693, 640, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (39000), 254 (16000), 323 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.90 (CH_3 ,

т), 1.10-2.12 [(CH₂)₁₅, м], 2.72 (CH₂, т), 3.88 (CH₃O, с), 6.45-8.04 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.10 и 8.24 (HC=N, с и с), 9.95 (CO₂H, с).

4-Акрилоилокси-3-метоксифенилметилден-(2-карбоксифенил)амин (Зк).

Выход 91%, т. пл. 103-104°C. Найдено (%): С 66.90, Н 4.82, N 4.07. Вычислено для C₁₈H₁₅NO₅ (%): С 66.46, Н 4.65, N 4.31. М: найдено 319.9, вычислено 325.3. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2050-3650 (ОН); 3080, 3070, 3040, 3015 (=CH и CH_{Ar}); 2960, 2940, 2920, 2880, 2855, 2830 (CH_{Alk}); 1753, 1704 (C=O); 1623 (C=N); 1592, 1505, 1463, 1451, 1421, 1397, 1362 (Ar); 1320, 1281, 1241, 1215, 1200, 1160, 1140, 1122, 1028, 1001 (C-O); 848, 830, 810, 800, 790, 761, 743, 725, 692, 635, 617 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 206 (18000), 220 (44000), 255 (18000), 324 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 3.89 (CH₃O, с), 5.85-6.90 (CH=CH₂, м), 6.40-8.00 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.12 и 8.26 (HC=N, с и с), 9.94 (CO₂H, с).

4-Метакрилоилокси-3-метоксифенилметилден-(2-карбоксифенил)амин (Зл).

Выход 90%, т. пл. 140-141°C. Найдено (%): С 67.64, Н 5.19, N 3.80. Вычислено для C₁₉H₁₇NO₅ (%): С 67.25, Н 5.05, N 4.13. М: найдено 334.6, вычислено 339.3. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2060-3650 (ОН); 3090, 3080, 3070, 3040, 3010 (=CH и CH_{Ar}); 2985, 2960, 2940, 2920, 2890, 2860, 2830 (CH_{Alk}); 1734, 1706 (C=O); 1623 (C=N); 1594, 1506, 1466, 1450, 1421, 1397, 1380 (Ar); 1319, 1282, 1241, 1220, 1203, 1159, 1138, 1029, 1003 (C-O); 870, 846, 825, 803, 785, 762, 745, 725, 692, 650, 640, 618 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 208 (19000), 220 (45000), 255 (19000), 326 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.12 (CH₃, т), 3.89 (CH₃O, с), 5.80 (=CH, т), 6.42 (=CH, т), 6.40-8.02 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.10 и 8.24 (HC=N, с и с), 9.95 (CO₂H, с).

4-Олеиноилокси-3-метоксифенилметилден-(2-карбоксифенил)амин (Зм).

Выход 90%, т. пл. 40-41°C. Найдено (%): С 74.28, Н 8.67, N 2.26. Вычислено для C₃₃H₄₅NO₅ (%): С 73.99, Н 8.47, N 2.61. М: найдено 524.1, вычислено 535.7. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2130-3700 (ОН); 3080, 3064, 3006 (=CH и CH_{Ar}); 2955, 2925, 2853 (CH_{Alk}); 1755, 1700 (C=O); 1623 (C=N); 1596, 1562, 1507, 1466, 1421, 1399, 1377 (Ar); 1319, 1279, 1242, 1200, 1157, 1123, 1057, 1032 (C-O); 860, 849, 830, 762, 752, 730, 723, 694, 660, 622 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 206 (17000), 220 (46000), 254 (18000), 325 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0.90 (CH₃, т), 1.10-2.20 [(CH₂)₅ и (CH₂)₆, м], 2.58 (CH₂, т), 3.88 (CH₃O, с), 5.38 (=CH, т), 5.42 (=CH, т), 6.42-8.02 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.12 и 8.26 (HC=N, с и с), 9.94 (CO₂H, с).

4-Фенилацетилокси-3-метоксифенилметилден-(2-карбоксифенил)амин (Зн).

Выход 91%, т. пл. 107-108°C. Найдено (%): С 71.28, Н 5.16, N 2.94. Вычислено для C₂₃H₁₉NO₅ (%): С 70.94, Н 4.92, N 3.60. М: найдено 384.5, вычислено 389.4. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2020-3640 (ОН); 3090, 3064, 3030, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2960, 2940, 2920, 2884, 2840, 2831 (CH_{Alk}); 1752, 1704 (C=O); 1623 (C=N); 1593, 1505, 1465, 1453, 1421, 1397 (Ar); 1281, 1238, 1200, 1156, 1123, 1074, 1029, 1003 (C-O); 847, 829, 790, 761, 750, 725, 717, 692, 660, 630, 616 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 207 (30000), 220 (42000), 254 (17000), 310 (6000), 335 (6000).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.80 (CH_2 , с), 0.89 (CH_3 , с), 6.40-8.00 (C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5 , м), 8.10 и 8.20 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.95 (CO_2H , с).

4-(2-Фенил-н-бутирилокси)-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин (3о). Выход 92%, т. пл. 41-42°C. Найдено (%): С 72.23, Н 5.82, N 2.97. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (%): С 71.93, Н 5.55, N 3.36. М: найдено 408.3, вычислено 417.5. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2170-3680 (ОН); 3080, 3062, 3028, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2966, 2938, 2874, 2836 (CH_{Alk}); 1760, 1698 ($\text{C}=\text{O}$); 1619 ($\text{C}=\text{N}$); 1601, 1590, 1561, 1504, 1465, 1454, 1421, 1381 (Ar); 1323, 1275, 1241, 1201, 1156, 1121, 1082, 1064, 1032 ($\text{C}-\text{O}$); 863, 836, 762, 734, 701, 642, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (31000), 220 (43000), 254 (18000), 310 (6000), 334 (6000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.42 (CH_3 , д), 2.90 (CH_2 , д), 3.42 (CH , к), 3.88 (CH_3O , с), 6.40-8.06 (C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5 , м), 8.10 и 8.22 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.96 (CO_2H , с).

4-[2-(4-Толуилокси)пропионилокси]-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин (3п). Выход 93%, т. пл. 64-65°C. Найдено (%): С 69.82, Н 5.54, N 2.86. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ (%): С 69.27, Н 5.35, N 3.23. М: найдено 419.4, вычислено 433.5. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2200-3700 (ОН); 3080, 3060, 3040, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2990, 2980, 2955, 2924, 2890, 2854, 2823 (CH_{Alk}); 1766, 1700 ($\text{C}=\text{O}$); 1612 ($\text{C}=\text{N}$); 1590, 1512, 1467, 1457, 1414, 1392, 1360, 1340 (Ar); 1320, 1294, 1278, 1248, 1212, 1195, 1154, 1103, 1051, 1032, 997 ($\text{C}-\text{O}$); 886, 864, 815, 809, 790, 750, 740, 702, 695, 660, 615 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (22000), 220 (46000), 256 (18000), 325 (6000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.30 (CH_3 , с), 3.10 (CH_2O , т), 3.89 (CH_3O , с), 4.42 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, т], 6.40-8.08 (C_6H_3 и 2 x C_6H_4 , м), 8.08 и 8.18 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.96 (CO_2H , с).

4-Бензоилокси-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин (3р). Выход 92%, т. пл. 207-208°C. Найдено (%): С 70.54, Н 4.77, N 3.50. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (%): С 70.39, Н 4.56, N 3.73. М: найдено 370.7, вычислено 375.4. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2030-3650 (ОН); 3085, 3070, 3030, 3005 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2970, 2945, 2922, 2880, 2840, 2830 (CH_{Alk}); 1752, 1708 ($\text{C}=\text{O}$); 1625 ($\text{C}=\text{N}$); 1592, 1572, 1507, 1465, 1449, 1430, 1421, 1399 (Ar); 1285, 1247, 1199, 1157, 1124, 1097, 1029, 1004, 980 ($\text{C}-\text{O}$); 880, 840, 820, 810, 790, 770, 741, 713, 692, 660, 640, 622 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (25000), 220 (40000), 240 (22000), 254 (20000), 323 (8000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.91 (CH_3 , с), 6.34-7.75 (C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.04 и 8.12 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.97 (CO_2H , с).

4-(4-Метилбензоилокси)-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин (3с). Выход 90%, т. пл. 182-183°C. Найдено (%): С 71.31, Н 5.20, N 3.34. Вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (%): С 70.94, Н 4.92, N 3.60. М: найдено 377.1, вычислено 389.4. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2000-3650 (ОН); 3074, 3040, 3012 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2976, 2937, 2870, 2852 (CH_{Alk}); 1740, 1707 ($\text{C}=\text{O}$); 1620 ($\text{C}=\text{N}$); 1613, 1590, 1620, 1505, 1485, 1463, 1420, 1380 (Ar); 1318, 1300, 1261, 1222, 1199, 1179, 1158, 1118, 1059, 1029, 1018 ($\text{C}-\text{O}$); 890, 874, 840, 790, 746, 688, 650, 635, 620, 605 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 222 (45000), 253 (34000), 312 (8000), 336 (7000).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.44 (CH_3 , с), 3.90 (CH_3O , с), 6.45-8.12 (C_6H_3 и 2 х C_6H_4 , м), 8.08 и 8.18 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.96 (CO_2H , с).

4-(2-Хлорбензоилокси)-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин (3т). Выход 93%, т. пл. 206-207°C. Найдено (%): С 64.90, Н 4.21, N 3.25, Cl 8.28. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NClO}_5$ (%): С 64.48, Н 3.93, N 3.42, Cl 8.65. М: найдено 396.4, вычислено 409.8. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2050-3700 (ОН); 3090, 3080, 3060, 3035, 3005 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2970, 2940, 2923, 2890, 2845, 2835 (CH_{Alk}); 1752, 1701 ($\text{C}=\text{O}$); 1625 ($\text{C}=\text{N}$); 1591, 1565, 1507, 1465, 1449, 1430, 1421, 1398 (Ar); 1320, 1284, 1270, 1245, 1220, 1199, 1156, 1124, 1096, 1029, 1005, 980 ($\text{C}-\text{O}$); 880, 845, 820, 810, 790, 760, 741, 710, 690, 645, 630, 620, 590 (CH_{Ar}), 550 ($\text{C}-\text{Cl}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (20000), 220 (45000), 253 (25000), 310 (6000), 334 (6000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.91 (CH_3 , с), 6.42-8.15 (C_6H_3 и 2 х C_6H_4 , м), 8.14 и 8.26 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 10.02 (CO_2H , с).

4-(4-Хлорбензоилокси)-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин (3у). Выход 91%, т. пл. 192-193°C. Найдено (%): С 64.72, Н 4.10, N 3.18, Cl 8.44. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NClO}_5$ (%): С 64.48, Н 3.93, N 3.42, Cl 8.65. М: найдено 398.8, вычислено 409.8. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2050-3630 (ОН); 3090, 3080, 3070, 3040, 3025, 3005 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2965, 2940, 2925, 2890, 2855, 2825 (CH_{Alk}); 1740, 1705 ($\text{C}=\text{O}$); 1623 ($\text{C}=\text{N}$); 1592, 1506, 1485, 1466, 1445, 1421, 1399 (Ar); 1315, 1284, 1261, 1201, 1156, 1127, 1091, 1070, 1029, 1014 ($\text{C}-\text{O}$); 869, 843, 822, 762, 749, 692, 678, 665, 640, 619, 592 (CH_{Ar}), 550 ($\text{C}-\text{Cl}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (22000), 220 (44000), 255 (23000), 312 (5000), 335 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.91 (CH_3 , с), 6.45-8.18 (C_6H_3 и 2 х C_6H_4 , м), 8.20 и 8.30 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 10.04 (CO_2H , с).

4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин (3ф). Выход 92%, т. пл. 235-236°C. Найдено (%): С 59.74, Н 3.63, N 2.85, Cl 15.70. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{NCl}_2\text{O}_5$ (%): С 59.48, Н 3.40, N 3.15, Cl 15.96. М: найдено 435.7, вычислено 444.3. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2050-3650 (ОН); 3095, 3080, 3060, 3035 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2960, 2923, 2855, 2820 (CH_{Alk}); 1751, 1708 ($\text{C}=\text{O}$); 1625 ($\text{C}=\text{N}$); 1590, 1470, 1507, 1465, 1449, 1421, 1400, 1380 (Ar); 1283, 1265, 1237, 1200, 1157, 1149, 1126, 1087, 1029, 1003 ($\text{C}-\text{O}$); 880, 862, 845, 823, 800, 770, 760, 745, 720, 692, 680, 635, 620 (CH_{Ar}), 560, 550 ($\text{C}-\text{Cl}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (30000), 221 (50000), 253 (30000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.91 (CH_3 , с), 6.42-8.10 (2 х C_6H_3 и C_6H_4 , м), 8.20 и 8.30 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 10.02 (CO_2H , с).

4-(2,4-Дихлорфеноксиацетилокси)-3-метоксифенилметиле-(2-карбоксифенил)амин (3х). Выход 94%, т. пл. 93-94°C. Найдено (%): С 58.67, Н 3.82, N 2.70, Cl 14.63. Вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NCl}_2\text{O}_6$ (%): С 58.24, Н 3.61, N 2.95, Cl 14.95. М: найдено 463.2, вычислено 474.3. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2300-3610 (ОН); 3100, 3080, 3040, 3010 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2990, 2955, 2924, 2853, 2830 (CH_{Alk}); 1779, 1702 ($\text{C}=\text{O}$); 1623 ($\text{C}=\text{N}$); 1609, 1585, 1508, 1480, 1414, 1390, 1380, 1350 (Ar); 1305, 1275, 1265, 1240, 1198, 1172, 1152, 1119, 1105, 1083, 1048, 1034, 994 ($\text{C}-\text{O}$); 875,

860, 840, 805, 785, 760, 715, 700, 670, 640 (CH_{Ar}), 555 (C-Cl). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (40000), 221 (46000), 254 (18000), 312 (6000), 334 (6000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.90 (CH_3 , с), 5.00 (CH_2 , с), 6.40-8.08 (2 х C_6H_3 и C_6H_4 , м), 8.22 и 8.32 (HC=N , с и с), 10.00 (CO_2H , с).

4-Бромацетилокси-3-метоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин

(3и). Выход 90%, т. пл. 96-97°C. Найдено (%): С 52.34, Н 3.80, N 3.36, Br 20.09. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NBrO}_5$ (%): С 52.06, Н 3.60, N 3.57, Br 20.37. М: найдено 384.7, вычислено 392.2. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2200-3650 (OH); 3090, 3060, 3047, 3020, 3002 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2962, 2939, 2920, 2843, 2805 (CH_{Alk}); 1769, 1690 (C=O); 1627 (C=N); 1587, 1516, 1466, 1455, 1433, 1408 (Ar); 1297, 1269, 1234, 1217, 1180, 1160, 1128, 1029 (C-O); 870, 850, 823, 785, 754, 730, 690, 680, 640, 625 (CH_{Ar}), 555 (C-Br). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (42000), 255 (18000), 312 (5000), 335 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.90 (CH_3 , с), 4.39 (CH_2 , с), 6.40-7.92 (C_6H_3 и C_6H_4 , м), 8.12 и 8.24 (HC=N , с и с), 9.96 (CO_2H , с).

4-(1,2-Дибром-2-фенилпропиоиилокси)-3-метоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (3ч).

Выход 93%, т. пл. 51-52°C. Найдено (%): С 51.64, Н 3.67, N 2.32, Br 28.18. Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NBr}_2\text{O}_5$ (%): С 51.36, Н 3.41, N 2.50, Br 28.47. М: найдено 547.5, вычислено 561.2. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2250-3680 (OH); 3070, 3040, 3005 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2980, 294, 2910, 2880, 2825 (CH_{Alk}); 1731, 1700 (C=O); 1504, 1464, 1450, 1420, 1378, 1350 (Ar); 1321, 1278, 1240, 1196, 1156, 1121, 1080, 1055, 1031 (C-O); 862, 830, 800, 763, 735, 694, 640, 605 (CH_{Ar}), 545, 555 (C-Br). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (33000), 221 (44000), 255 (18000), 310 (6000), 335 (6000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.90 (CH_3 , с), 4.30 (CH , д), 5.14 (CH , д), 6.50-8.02 (C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5 , м), 8.14 и 8.24 (HC=N , с и с), 9.98 (CO_2H , с).

4-(4-Бромбензоилокси)-3-метоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (3и).

Выход 94%, т. пл. 208-209°C. Найдено (%): С 58.40, Н 3.74, N 2.77, Br 17.32. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NBrO}_5$ (%): С 58.17, Н 3.55, N 3.08, Br 17.59. М: найдено 448.3, вычислено 454.3. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2000-3650 (OH); 3090, 3075, 3063, 3029 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2965, 2937, 2890, 2860, 2831 (CH_{Alk}); 1738, 1703, 1688 (C=O); 1621 (C=N); 1590, 1560, 1505, 1486, 1466, 1451, 1420, 1397 (Ar); 1323, 1283, 1260, 1202, 1156, 1125, 1069, 1029, 1010 (C-O); 867, 845, 820, 800, 780, 747, 735, 602, 691, 677, 660, 640, 620, 595 (CH_{Ar}), 550 (C-Br). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (25000), 220 (49000), 255 (34000), 311 (6000), 334 (6000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.90 (CH_3 , с), 6.44-8.16 (C_6H_3 и 2 х C_6H_4 , м), 8.20 и 8.32 (HC=N , с и с), 10.04 (CO_2H , с).

4-(3-Нитробензоилокси)-3-метоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (3и).

Выход 93%, т. пл. 125-126°C. Найдено (%): С 63.12, Н 4.04, N 6.42. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7$ (%): С 62.86, Н 3.84, N 6.66. М: найдено 407.7, вычислено 420.4. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2040-3650 (OH); 3105, 3086, 3060, 3040, 3010 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2960, 2925, 2895, 2855, 2835, 2800 (CH_{Alk}); 1750, 1681 (C=O); 1617 (C=N); 1591, 1561, 1505, 1486, 1448, 1421 (Ar); 1531, 1352 (NO_2);

1328, 1300, 1245, 1203, 1156, 1123, 1097, 1070, 1059, 1027, 1001 (Ar); 860, 840, 820, 755, 717, 700, 657, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (30000), 220 (60000), 258 (42000), 324 (7000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 3.90 (CH₃, с), 6.45-9.12 (C₆H₃ и 2 х C₆H₄, м), 8.28 и 8.38 (HC=N, с и с), 10.04 (CO₂H, с).

4-Сукциноилокси-3-метоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин

(3э). Выход 92%, т. пл. 222-223°C. Найдено (%): С 65.63, Н 4.70, N 4.18. Вычислено для C₃₄H₂₈N₂O₁₀ (%): С 65.38, Н 4.52, N 4.49. М: найдено 614.8, вычислено 624.6. ИК- спектр (ν , см⁻¹): 2000-3640 (ОН); 3080, 3065, 3015 (=CH и CH_{Ar}); 2970, 2940, 2884, 2845, 2831 (CH_{Alk}); 1754, 1702 (C=O); 1622 (C=N); 1592, 1505, 1489, 1465, 1450, 1420, 1397, 1365 (Ar); 1320, 1281, 1241, 1220, 1199, 1163, 1122, 1028 (C-O); 884, 855, 849, 832, 790, 754, 692, 655, 640, 620, 590 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (20000), 220 (80000), 255 (30000), 314 (10000), 334 (10000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 3.05 [(CH₂)₂, с], 3.89 (2 х CH₃, с), 6.40-7.90 (2 х C₆H₃ и 2 х C₆H₄, м), 8.10 и 8.24 (2 х HC=N, с и с), 9.95 (2 х CO₂H, с).

4-Гидрокси-3-этоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (4а).

Выход 93%, т. пл. 160-161°C. Найдено (%): С 67.62, Н 5.51, N 4.66. Вычислено для C₁₆H₁₅NO₄ (%): С 67.36, Н 5.30, N 4.91. М: найдено 276.5, вычислено 285.3. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2000-3620 (ОН); 3082, 3060, 3032 (=CH и CH_{Ar}); 2985, 2940, 2927, 2883, 2855, 2820 (CH_{Alk}); 1698 (C=O); 1621 (C=N); 1590, 1521, 1489, 1445, 1420, 1397, 1368 (Ar); 1300, 1271, 1235, 1213, 1180, 1170, 1137, 1090, 1041 (C-O); 852, 830, 820, 772, 730, 694, 607 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (41000), 254 (18000), 325 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 1.32 (CH₃, т), 4.18 (CH₂, к), 6.34-7.72 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 7.92 и 8.02 (HC=N, с и с), 9.76 (CO₂H, с).

4-Ацетилокси-3-этоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (4б).

Выход 90%, т. пл. 143-144°C. Найдено (%): С 66.38, Н 5.46, N 3.93. Вычислено для C₁₈H₁₇NO₅ (%): С 66.05, Н 5.23, N 4.28. М: найдено 321.8, вычислено 327.3. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2030-3650 (ОН); 3080, 3063, 3050, 3032 (=CH и CH_{Ar}); 2977, 2960, 2931, 2920, 2882, 2854 (CH_{Alk}); 1765, 1705 (C=O); 1622 (C=N); 1589, 1580, 1506, 1435, 1395, 1372 (Ar); 1280, 1240, 1217, 1191, 1157, 1119, 1040, 1015, 1002 (C-O); 860, 836, 802, 790, 763, 750, 725, 693, 660, 640, 630, 620, 605 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (40000), 255 (18000), 325 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 1.28 (CH₃, т), 2.30 (CH₃CO₂, с), 4.12 (CH₂, к), 6.30-7.74 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.12 и 8.20 (HC=N, с и с), 9.94 (CO₂H, с).

4-Пропиоилокси-3-этоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (4в).

Выход 90%, т. пл. 116-117°C. Найдено (%): С 67.12, Н 5.83, N 3.92. Вычислено для C₁₉H₁₉NO₅ (%): С 66.85, Н 5.61, N 4.10. М: найдено 334.1, вычислено 341.4. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2020-3640 (ОН); 3080, 3070, 3055, 3040, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2977, 2941, 2919, 2885, 2850, 2835 (CH_{Alk}); 1762, 1705 (C=O); 1622 (C=N); 1598, 1505, 1435, 1395, 1360 (Ar); 1318, 1280, 1241, 1220, 1191, 1158, 1120, 1075, 1040, 1001 (C-O); 902, 886, 853, 829, 815, 800, 790, 763, 752, 730, 693, 640, 625 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (41000), 255 (18000), 324 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 1.28

(CH₃, т), 1.42 (CH₃, т), 4.14 (CH₂, к), 2.54 к (CH₂, к), 6.32-7.74 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.12 и 8.20 (HC=N, с и с), 9.95 (CO₂H, с). 220 (41000), 255 (17000), 325 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.28 (CH₃, т), 2.55 к (CH₂, к), 3.88 (CH₃O, с), 6.30-7.75 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.10 и 8.20 (HC=N, с и с), 9.94 (CO₂H, с).

4-и-Бутироокси-3-этоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (4г).

Выход 90%, т. пл. 91-92°C. Найдеио (%): С 67.85, Н 6.21, N 3.64. Вычислено для C₂₀H₂₁NO₅ (%): С 67.59, Н 5.96, N 3.94. М: найдеио 347.6, вычислено 355.4. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2020-3600 (ОН); 3080, 3070, 3030, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2964, 2924, 2877, 2854 (CH_{Alk}); 1758, 1705 (C=O); 1623 (C=N); 1598, 1506, 1434, 1395 (Ar); 1280, 1270, 1242, 1217, 1184, 1158, 1140, 1120, 1040, 1001 (C-O); 853, 835, 800, 795, 763, 750, 694, 655, 630, 616 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 220 (40000), 254 (18000), 324 (6000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.04 (CH₃, т), 1.28 (CH₃, т), 1.65 (CH₂, м), 2.55 (CH₂, т), 4.14 (CH₂, к), 6.32-7.80 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.12 и 8.20 (HC=N, с и с), 9.96 (CO₂H, с).

4-и-Бутироокси-3-этоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (4д).

Выход 90%, т. пл. 87-88°C. Найдеио (%): С 67.80, Н 6.12, N 3.76. Вычислено для C₂₀H₂₁NO₅ (%): С 67.59, Н 5.96, N 3.94. М: найдеио 346.9, вычислено 355.4. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2150-3700 (ОН); 3072, 3040, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2979, 2937, 2900, 2878 (CH_{Alk}); 1760, 1695 (C=O); 1619 (C=N); 1600, 1590, 1506, 1488, 1470, 1450, 1434, 1390, 1350 (Ar); 1320, 1293, 1270, 1242, 1200, 1185, 1161, 1121, 1094, 1041 (C-O); 865, 815, 755, 695, 650, 640, 615 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 221 (41000), 253 (16000), 310 (5000), 334 (5000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.26 (CH₃, т), 1.34 [(CH₃)₂C, д], 2.81 (CH, м), 2.54 (CH₂, т), 6.42-7.94 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.14 и 8.25 (HC=N, с и с), 9.94 (CO₂H, с).

4-и-Валерооокси-3-этоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (4е).

Выход 90%, т. пл. 39-40°C. Найдеио (%): С 68.57, Н 6.46, N 3.43. Вычислено для C₂₁H₂₃NO₅ (%): С 68.28, Н 6.28, N 3.79. М: найдеио 360.1, вычислено 369.4. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2150-3700 (ОН); 3070, 3035, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2980, 2963, 2935, 2900, 2874 (CH_{Alk}); 1760, 1697 (C=O); 1620 (C=N); 1599, 1590, 1562, 1505, 1488, 1434, 1392, 1370 (Ar); 1321, 1291, 1272, 1243, 1218, 1159, 1120, 1094, 1041, 970 (C-O); 850, 830, 785, 755, 695, 650, 640, 620, 590 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 220 (40000), 254 (16000), 310 (5000), 335 (5000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.14 [(CH₃)₂C, д], 1.28 (CH₃, т), 1.44-2.95 (CH и CH₂, м), 4.12 (CH₂, к), 6.40-7.90 (C₆H₃ и C₆H₄, м), 8.12 и 8.24 (HC=N, с и с), 9.94 (CO₂H, с).

4-Бензооокси-3-этоксифенилметилеи-(2-карбоксифенил)амин (4ж).

Выход 90%, т. пл. 110-111°C. Найдеио (%): С 71.21, Н 5.10, N 3.42. Вычислено для C₂₃H₁₉NO₅ (%): С 70.94, Н 4.92, N 3.60. М: найдеио 382.4, вычислено 389.4. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2200-3680 (ОН); 3070, 3035, 3004 (=CH и CH_{Ar}); 2982, 2937, 2901, 2831 (CH_{Alk}); 1743, 1696 (C=O); 1618 (C=N); 1600, 1590, 1561, 1507, 1488, 1452, 1432, 1393, 1349 (Ar); 1315, 1262, 1199, 1161, 1120, 1079, 1060, 1024, 1001 (C-O), 868, 802, 797, 755, 708, 680, 640, 630 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 206 (24000), 220

(40000), 240 (21000), 255 (20000), 324 (7000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.30 (CH_3 , т), 4.20 (CH_2 , к), 6.35-7.70 (C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.04 и 8.14 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.98 (CO_2H , с).

4-(4-Метилбензоилокси)-3-этоксифенилметилден-(2-карбоксифенил)амин (4з). Выход 91%, т. пл. 168-169°C. Найдено (%): С 71.80, Н 5.34, N 3.31. Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (%): С 71.45, Н 5.25, N 3.47. М: найдено 394.6, вычислено 403.4. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2100-3660 (ОН); 3090, 3070, 3040, 3007 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2980, 2960, 2923, 2900, 2840, 2830 (CH_{Alk}); 1736, 1695 ($\text{C}=\text{O}$); 1621 ($\text{C}=\text{N}$); 1597, 1570, 1505, 1485, 1430, 1420, 1395 (Ar); 1320, 1280, 1262, 1197, 1185, 1161, 1121, 1100, 1063, 1020 ($\text{C}-\text{O}$); 880, 860, 830, 795, 780, 760, 745, 690, 669, 650, 640, 630, 605 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 223 (44000), 254 (34000), 314 (8000), 335 (7000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.30 (CH_3 , т), 2.44 (CH_3 , с), 4.20 (CH_2 , к), 6.44-8.10 (C_6H_3 и 2 х C_6H_4 , м), 8.10 и 8.20 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.96 (CO_2H , с).

4-(2-Хлорбензоилокси)-3-этоксифенилметилден-(2-карбоксифенил)амин (4и). Выход 94%, т. пл. 173-174°C. Найдено (%): С 65.42, Н 4.53, N 3.07, Cl 8.18. Вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{NClO}_5$ (%): С 65.18, Н 4.28, N 3.30, Cl 8.36. М: найдено 410.2, вычислено 423.9. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 2220-3630 (ОН); 3100, 3080, 3040, 3005 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2985, 2965, 2955, 2940, 2900, 2890, 2880, 2840, 2823 (CH_{Alk}); 1750, 1704 ($\text{C}=\text{O}$); 1625 ($\text{C}=\text{N}$); 1600, 1591, 1506, 1474, 1438, 1395, 1350 (Ar); 1320, 1285, 1275, 1248, 1215, 1194, 1158, 1127, 1095, 1060, 1036 ($\text{C}-\text{O}$); 878, 860, 845, 820, 810, 796, 764, 755, 737, 705, 692, 650, 630, 620 (CH_{Ar}), 545 ($\text{C}-\text{Cl}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (20000), 220 (44000), 254 (25000), 310 (6000), 335 (6000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.28 (CH_3 , т), 4.22 (CH_2 , к), 6.40-8.14 (C_6H_3 и 2 х C_6H_4 , м), 8.14 и 8.24 ($\text{HC}=\text{N}$, с и с), 10.04 (CO_2H , с).

4-Суцциноилокси-3-этоксифенилметилден-(2-карбоксифенил)амин (4к). Выход 93%, т. пл. 231-232°C. Найдено (%): С 66.47, Н 5.12, N 4.17. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (%): С 66.25, Н 4.94, N 4.29. М: найдено 644.6, вычислено 652.7. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2030-3650 (ОН); 3066, 3055, 3033, 3007 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2977, 2923, 2883, 2830 (CH_{Alk}); 1758, 1697 ($\text{C}=\text{O}$); 1620 ($\text{C}=\text{N}$); 1590, 1504, 1434, 1395, 1371 (Ar); 1316, 1280, 1263, 1240, 1217, 1193, 1160, 1118, 1037, 999 ($\text{C}-\text{O}$); 854, 840, 812, 798, 752, 729, 692, 669, 660, 635, 614 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (21000), 220 (80000), 254 (32000), 315 (10000), 335 (10000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.26 (2 х CH_3 , т), 3.04 [$(\text{CH}_2)_2$, с], 4.20 (2 х CH_2 , к), 6.42-7.94 (2 х C_6H_3 и 2 х C_6H_4 , м), 8.12 и 8.24 (2 х $\text{HC}=\text{N}$, с и с), 9.94 (2 х CO_2H , с).

Строение синтезированных азометинов **3а-э**, **4а-к** подтверждено данными элементного анализа, титрометрическим определением молекулярной массы, спектров ЯМР ^1H , ИК- и УФ-спектров. Согласно данным ЯМР ^1H -спектроскопии, полученные азометины представляют собой смесь *E*- и *Z*-изомеров, присутствующих в соотношении 3:2, чистота этих соединений составляет 98±1%. В ЯМР ^1H -спектрах азометинов присутствуют характеристические сигналы $\text{HC}=\text{N}$ протона в виде двух синглетов около 8.0 м.д. Химический сдвиг протона в

минорном *Z*-изомере обычно находится в более слабом поле, примерно на 0.2 м.д. в результате попадания его в область дезэкранирования бензольного кольца аминокислотной части молекулы [200]. С целью подтверждения пространственной структуры полученных соединений **3а-э**, **4а-к** нами проведены квантовохимические расчеты значений теплоты образования (H_f) *E*- и *Z*-изомеров соединений **3а,б,р,ш**, **4а,б,ж** в рамках полуэмпирического приближения MNDO-PM-3 [176, 177] по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов исследованных соединений. В результате проведенных расчетов получены следующие значения (H_f , ккал/моль) для *E*-изомеров: -100.0 **3а**, -135.5 **3б**, -99.3 **3р**, -91.3 **3ш**, -106.7 **4а**, -141.3 **4б**, -105.7 **4ж**; для *Z*-изомеров: -99.7 **3а**, -134.8 **3б**, -99.0 **3р**, -90.8 **3ш**, -104.6 **4а**, -139.3 **4б**, -104.6 **4ж**. Квантовохимические расчеты показали, что *E*-конфигурация (приписанная количественно преобладающему изомеру) на 0.3-2.1 ккал/моль энергетически более предпочтительна, чем *Z*-конфигурация.

Изучение биологической активности соединений природного и искусственного происхождения и поиск эффективных препаратов для лечения различных болезней человека относится к числу приоритетных проблем развития науки. Таким образом, синтез и изучение противоопухолевой активности новых соединений имеет большое значение для создания банка данных активных веществ и установления корреляции «структура-активность» [205-207].

Таблица 20.

Противоопухолевая активность азометинов **3а-э**, **4а-к** *in-vitro*.

№	Вид опухоли				
	I	II	III	IV	V
3а	>10	>10	>10	>10	>10
3б	8	10	9	9	10
3в	8	9	10	9	9
3г	7	9	8	7	8
3д	8	8	7	9	10
3е	6	10	9	8	8
3ж	6	8	7	8	7
3з	6	7	8	10	8
3и	6	7	9	8	8
3к	7	8	8	8	8
3л	7	8	7	8	9
3м	6	6	8	7	8
3н	4	7	7	8	9
3о	4	7	6	8	7
3п	3	6	5	6	6
3р	4	6	6	7	8

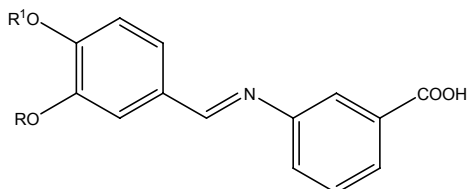
3с	3	5	5	8	6
3г	2	5	4	6	6
3у	2	5	7	6	6
3ф	1	4	7	5	5
3х	0.8	4	3	4	4
3ц	0.7	3	4	3	4
3ч	1	3	4	4	4
3ш	0.3	4	3	3	5
3щ	0.2	3	4	3	4
3э	4	7	7	9	7
4а	9	10	10	9	10
4б	6	6	8	8	7
4в	6	7	8	7	8
4г	5	6	6	6	6
4д	6	7	8	8	8
4е	5	7	7	7	8
4ж	3	6	6	7	7
4з	2	5	4	7	5
4и	1	3	3	4	4
4к	3	5	6	8	6

После первоначального компьютерного анализа по программе «структура-активность», соединения **3а-э**, **4а-к** были подвергнуты тестированию *in-vitro*, изучение противоопухолевой активности проводилось в отношении 5 видов рака на различных культурах клеток: лейкомия (I), меланома (II), рак толстой кишки (III), почки (IV), молочной железы (V) (Таблица 20.). Приведена концентрация вещества (ммоль/л), обеспечивающая полное подавление роста опухолевых клеток. Все изученные азометины проявили наибольшую цитостатическую активность в отношении лейкомии (I). Следует отметить, что введение в молекулы азометинов ароматических, Cl-, Br- и NO₂-содержащих структурных фрагментов приводит к существенному увеличению активности ко всем 5 видам рака. Азометины на основе ваниляля **4а-к**, содержащие EtO-группу, оказались более активными по сравнению с аналогичными соединениями с MeO-группой на основе ванилина **3а-э**. Наименьшую активность проявили гидроксисодержащие азометины **3а**, **4а**.

Более подробно материалы подглавы 3.11. изложены в работах [74, 75].

3.12. Азометины – производные 3-аминобензойной кислоты.

3-Аминобензойная кислота находит широкое применение в синтезе кубовых красителей – производных бензантрона. Нличие карбоксильной группы у производных 3-аминобензойной кислоты делает их ценными исходными синтонами для дальнейших химических превращений.



III, R = Me; R¹ = H (а), C(O)Me (б), C(O)Et (в), C(O)Pr (г), C(O)Pr-*i* (д), C(O)(CH₂)₆Me (е), C(O)(CH₂)₈Me (ж), C(O)(CH₂)₁₁Me (з), C(O)(CH₂)₁₆Me (и), C(O)CH=CH₂ (к), C(O)CMe=CH₂ (л), C(O)(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇Me-*цис* (м), C(O)CH₂C₆H₅ (н), C(O)CH₂CHMeC₆H₅ (о), C(O)(CH₂)₂OC₆H₄Me-4 (п), C(O)C₆H₅ (р), C(O)C₆H₄Me-4 (с), C(O)C₆H₄Cl-2 (т), C(O)C₆H₄Cl-4 (у), C(O)C₆H₃Cl₂-2,4 (ф), C(O)CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 (х), C(O)CH₂Br (ц), C(O)CHBrCHBrC₆H₅ (ч), C(O)C₆H₄Br-4 (ш), C(O)C₆H₄NO₂-3 (щ), 1/2 [(O)C(CH₂)₂C(O)] (э); IV, R = Et; R¹ = H (а), C(O)Me (б), C(O)Et (в), C(O)Pr (г), C(O)Pr-*i* (д), C(O)CH₂CHMe₂ (е), C(O)C₆H₅ (ж), C(O)C₆H₄Me-4 (з), C(O)C₆H₄Cl-2 (и), C(O)C₆H₄Cl-4 (к), 1/2 [(O)C(CH₂)₂C(O)] (л).

Азометины (основания Шиффа) находят широкое применение в качестве биологически активных соединений, жидких кристаллов, красителей, люминофоров и стабилизаторов полимеров [226-232].

Осуществлен препаративный синтез ранее неизвестных производных доступных природных альдегидофенолов (ванилина, ваниляля) и их сложных эфиров (I). Конденсацией ванилина, ваниляля и их сложных эфиров (I) с 3-аминобензойной кислотой (II) в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя были получены 4-гидрокси(ацилокси)-3-метокси(этоксифенилметил)ен(3-карбоксифенил)амины (IIIа-э, IVа-л). Реакция завершалась за 1.5-2 ч в мягких условиях без катализатора, что способствовало сохранению лабильной сложноэфирной группы. Азометины (IIIа-э, IVа-л) выделены с выходами 90-94% (табл. 1). Можно ожидать, что соединения (IIIа-э, IVа-л) окажутся перспективными для изучения их биологической активности, фототропной и фотохромной активности, получения на их основе ценных продуктов и оптических материалов, дальнейшего использования в конденсации с СН-кислотами с целью синтеза β-ариламинокетонов.

Строение синтезированных азометинов (IIIа-э, IVа-л) подтверждено данными элементного анализа, титрометрическим определением молекулярной массы, спектров ЯМР ¹H, ИК- и УФ-спектров (Таблицы 21 и 22.). Согласно

данным ЯМР ^1H -спектроскопии, полученные нами азометины являются индивидуальными *E*-изомерами с чистотой $98\pm 1\%$. В ЯМР ^1H -спектрах азометинов присутствует характеристический сигнал протона $\text{HC}=\text{N}$ в виде синглета при 8.5 м.д. Сигнал этого протона в спектре *Z*-изомера обычно находится на ~ 0.5 м.д. в более слабом поле в результате попадания его в область дезэкранирования бензольного кольца аминокислотной части молекулы [200].

Таблица 21.

Свойства азометинов на основе 3-аминобензойной кислоты (IIIa-э, IVa-л).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			С	Н	N
IIIa	90	136-137	66.74	5.07	4.96
IIIб	91	165-166	65.48	5.07	4.21
IIIв	92	143-144	66.36	5.43	4.10
IIIг	90	117-118	67.08	5.74	3.88
IIIд	93	128-129	67.14	5.80	3.92
IIIе	90	77-78	69.73	6.98	3.42
IIIж	92	93-94	70.84	7.52	3.04
IIIз	90	63-64	72.14	8.11	2.70
IIIи	91	72-73	74.10	9.05	2.34
IIIк	90	194-105	66.72	4.80	4.09
IIIл	92	174-175	67.68	5.19	3.79
IIIм	90	57-58	74.32	8.70	2.31
IIIн	93	156-157	71.25	5.16	3.27
IIIо	91	68-69	72.16	5.70	3.11
IIIп	94	154-155	69.60	5.48	2.98
IIIр	94	172-173	70.62	4.63	3.58
IIIс	93	180-181	71.16	5.08	3.29
IIIт ^a	92	157-158	64.77	4.09	3.17
IIIу ^b	93	178-179	64.71	4.20	3.22
IIIф ^b	91	210-211	59.76	3.61	2.90
IIIх ^r	92	197-198	58.45	3.82	2.71
IIIц	90	147-148	52.34	3.65	3.29
IIIч ^c	90	89-90	51.62	3.52	2.33
IIIш ^ж	92	182-183	58.49	3.67	2.90
IIIщ	92	210-211	63.11	4.05	6.34
IIIэ	94	241-242	65.70	4.71	4.18
IVa	90	205-206	67.61	5.48	4.65
IVб	91	135-136	66.42	5.28	3.90
IVв	92	148-149	66.96	5.74	3.76

IVГ	90	104-105	67.80	6.11	3.75
IVД	92	142-143	67.84	6.12	3.70
IVе	92	92-93	68.57	6.46	3.62
IVж	93	172-173	71.32	5.20	3.47
IVз	92	159-160	71.72	5.34	3.19
IVи ³	92	136-137	65.42	4.53	3.17
IVк ^и	91	156-157	65.24	4.43	3.09
IVл	94	199-200	66.52	5.12	4.08

Продолжение таблицы 21.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	N	найдено	вычислено
IIIа	C ₁₅ H ₁₃ N ₀₄	66.41	4.83	5.16	266.8	271.3
IIIб	C ₁₇ H ₁₅ N ₀₅	65.17	4.83	4.47	307.5	313.3
IIIв	C ₁₈ H ₁₇ N ₀₅	66.05	5.23	4.28	314.7	327.3
IIIг	C ₁₉ H ₁₉ N ₀₅	66.85	5.61	4.10	337.6	341.4
IIIд	C ₁₉ H ₁₉ N ₀₅	66.85	5.61	4.10	339.1	341.4
IIIе	C ₂₃ H ₂₇ N ₀₅	69.50	6.85	3.52	388.0	397.5
IIIж	C ₂₅ H ₃₁ N ₀₅	70.57	7.34	3.29	415.3	425.5
IIIз	C ₂₈ H ₃₇ N ₀₅	71.92	7.98	3.00	455.4	467.6
IIIи	C ₃₃ H ₄₇ N ₀₅	73.71	8.81	2.60	522.3	537.7
IIIк	C ₁₈ H ₁₅ N ₀₅	66.46	4.65	4.31	318.2	325.3
IIIл	C ₁₉ H ₁₇ N ₀₅	67.25	5.05	4.13	337.5	339.3
IIIм	C ₃₃ H ₄₅ N ₀₅	73.99	8.47	2.61	529.7	535.7
IIIн	C ₂₃ H ₉ N ₀₅	70.94	4.92	3.60	384.0	389.4
IIIо	C ₂₅ H ₂₃ N ₀₅	71.93	5.55	3.36	408.9	417.5
IIIп	C ₂₅ H ₂₃ N ₀₆	69.27	5.35	3.23	425.6	433.5
IIIр	C ₂₂ H ₁₇ N ₀₅	70.39	4.56	3.73	368.7	375.4
IIIс	C ₂₃ H ₁₉ N ₀₅	70.94	4.92	3.60	381.8	389.4
IIIт ^а	C ₂₂ H ₁₆ ClN ₀₅	64.48	3.93	3.42	404.1	409.8
IIIу ^б	C ₂₂ H ₁₆ ClN ₀₅	64.48	3.93	3.42	402.4	409.8
IIIф ^в	C ₂₂ H ₅ Cl ₂ N ₀₅	59.48	3.40	3.15	437.7	444.3
IIIх ^г	C ₂₃ H ₁₇ Cl ₂ N ₀₆	58.24	3.61	2.95	462.2	474.3
IIIц	C ₁₇ H ₁₄ BrN ₀₅	52.06	3.60	3.57	384.3	387.0
IIIч ^е	C ₂₄ H ₁₉ Br ₂ N ₀₅	51.36	3.41	2.50	553.0	261.2
IIIш ^ж	C ₂₂ H ₁₆ BrN ₀₅	58.17	3.55	3.08	447.5	454.3
IIIщ	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₇	62.86	3.84	6.66	412.9	417.6
IIIэ	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₁₀	65.38	4.52	4.49	610.3	624.6
IVа	C ₁₆ H ₁₅ N ₀₄	67.36	5.30	4.91	277.6	285.3
IVб	C ₁₈ H ₁₇ N ₀₅	66.05	5.23	4.28	319.4	327.3

IVв	C ₁₉ H ₁₉ NO ₅	66.85	5.61	4.10	336.3	341.4
IVг	C ₂₀ H ₂₁ NO ₅	67.59	5.96	3.94	347.8	355.4
IVд	C ₂₀ H ₂₁ NO ₅	67.59	5.96	3.94	349.2	355.4
IVе	C ₂₁ H ₂₃ NO ₅	68.28	6.28	3.79	360.1	369.4
IVж	C ₂₃ H ₁₉ NO ₅	70.94	4.92	3.60	382.6	389.4
IVз	C ₂₄ H ₂₁ NO ₅	71.45	5.25	3.47	394.7	403.4
IVи ³	C ₂₃ H ₁₈ ClNO ₅	65.18	4.28	3.30	414.8	423.9
IVк ^н	C ₂₃ H ₁₈ ClNO ₅	65.18	4.28	3.30	419.0	423.9
IVл	C ₃₆ H ₃₂ N ₂ O ₁₀	66.25	4.94	4.29	644.5	652.7

Примечание. а) Найдено С1, %: 8.34. Вычислено С1, %: 8.65. б) Найдено С1, %: 8.26. Вычислено С1, %: 8.65. в) Найдено С1, %: 15.70. Вычислено С1, %: 15.96. г) Найдено С1, %: 14.68. Вычислено С1, %: 14.95. д) Найдено Вг, %: 20.04. Вычислено Вг, %: 20.37. е) Найдено Вг, %: 28.08. Вычислено Вг, %: 28.47. ж) Найдено Вг, %: 17.29. Вычислено Вг, %: 17.59. з) Найдено С1, %: 8.12. Вычислено С1, %: 8.36. и) Найдено С1, %: 8.19. Вычислено С1, %: 8.36.

Таблица 22.

Данные ИК, УФ, и ЯМР¹ Н спектров азометинов на основе
3-аминобензойной кислоты (IIIа-э, IVа-л).

№	Спектр ЯМР ¹ Н, δ, м, д.	ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} , нм (ε 10 ⁻³)
Ша	3.95 с (3Н, CH ₃ O), 6.50 уш. с (1Н, ОН), 6.90-7.90 м (7Н, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.54 с (1Н, C=N), 9.90 с (1Н, CO ₂ H)	1800-3670 (ОН); 3087, 3065, 3010 (CH _{Ar} и =CH); 2961, 2922, 2853, 2819 (CH _{Alk}); 1658 (C=O); 1629 (C=N); 1584, 1518, 1591, 1481, 1457, 1418, 1364 (Ar); 1311, 1267, 1250, 1220, 1168, 1129, 1118, 1034, 1023 (C-O); 863, 837, 819, 787, 754, 738, 674, 640, 600 (CH _{Ar})	205 (20000), 220 (30000), 250 (12000), 307 (4000)
Шб	2.27 с (3Н, CH ₃ COO), 3.88 с (3Н, CH ₃ O), 6.90-8.00 м (7Н, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.60 с (1Н, HC=N), 9.96 с (1Н, CO ₂ H)	2050-3640 (ОН); 3100, 3085, 3070, 3040, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2940, 2905, 2885, 2845, 2820 (CH _{Alk}); 1740, 1697 (C=O); 1635 (C=N); 1597, 1578, 1511, 1460, 1450, 1416, 1367 (Ar); 1309, 1277, 1235, 1218, 1200, 1153, 1123, 1080, 1035, 921 (C-O); 860, 840,	204 (17000), 221 (29000), 250 (10000), 306 (3000)

		815, 790, 762, 743, 692, 660, 630, 615, 600 (CH _{Ar})	
Шв	1.27 т (3H, CH ₃ CH ₂), 2.55 к (2H, CH ₂), 3.88 с (3H, CH ₃ O), 6.90-8.02 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.60 с (1H, HC=N), 9.97 с (1H, CO ₂ H)	2150-3640 (OH); 3090, 3080, 3060, 3035, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2935, 2880, 2855, 2820 (CH _{Alk}); 1744, 1698 (C=O); 1631 (C=N); 1595, 1584, 1508, 1486, 1459, 1443, 1416, 1372 (Ar); 1307, 1275, 1225, 1201, 1152, 1127, 1075, 1033, 987 (C-O); 863, 838, 815, 789, 760, 744, 720, 688, 624 (CH _{Ar})	204 (18000), 221 (28000), 252 (11000), 306 (3000)
Пг	1.04 т (3H, CH ₃), 1.66 м (2H, CH ₂), 2.55 т (2H, CH ₂), 3.87 с (3H, CH ₃ O), 6.90-8.04 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.58 с (1H, HC=N), 9.97с (1H, CO ₂ H)	2140-3630 (OH); 3077, 3056, 2999 (CH _{Ar} и =CH); 2965, 2936, 2922, 2876, 2852, 2835 (CH _{Alk}); 1743, 1688 (C=O); 1632 (C=N); 1582, 1508, 1490, 1458, 1444, 1417, 1380, 1372, 1349 (Ar); 1311, 1272, 1250, 1215, 1199, 1153, 1118, 1082, 1035, 973 (C-O); 906, 866, 847, 818, 800, 785, 761, 743, 685, 621 (CH _{Ar})	205 (19000), 220 (28000), 252 (12000), 306 (3000)
Шд	1.37 д [6H, (CH ₃) ₂ C], 2.90 кв (1H, CH), 3.87 с (3H, CH ₃ O), 6.90-8.04 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 5.58 с (1H, HC=N), 9.97 с (1H, CO ₂ H)	2100-3650 (OH); 3100, 3085, 3070, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2940, 2920, 2880, 2845, 2830 (CH _{Alk}); 1746, 1688 (C=O); 1630 (C=N); 1596, 1575, 1504, 1460, 1452, 1416, 1385, 1375, 1355 (Ar); 1297, 1274, 1220, 1198, 1181, 1152, 1133, 1117, 1102, 1032, 998, 969 (C-O); 907, 866, 860, 818, 808, 782, 762, 743, 688, 669, 617 (CH _{Ar})	204(17000), 221 (29000), 250 (10000), 306 (3000)
Ше	0.94 т (3H, CH ₃), 1.35 м [8H, CH ₂] ₄], 1.80 м (2H, CH ₂), 2.60 м (2H, CH ₂), 3.88 с (3H, CH ₃ O), 3.95-8.05 м (7H, C ₆ H ₃ и	2000-3630 (OH); 3100, 3080, 3075, 3050, 3002 (CH _{Ar} и =CH); 2956, 2927, 2870, 2855 (CH _{Alk}); 1762, 1697 (C=O); 1629 (C=N); 1601, 1586, 578,	205 (17000), 220 (29000), 250 (11000), 305 (3000)

	C ₆ H ₄), 5.60 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	1512, 1455, 1416, 1380, 1355 (Ar); 1316, 1289, 1276, 1268, 215, 1200, 1160, 1132, 1110, 1030, 980 (C-O); 920, 905, 866, 826, 808, 794, 762, 729, 688, 669, 617 (CH _{Ar})	
Шж	0.92 т (3H, CH ₃), 1.20-1.50 м 12H, (CH ₂) ₆], 1.87 т (2H, CH ₂), 2.67 т (2H, CH ₂), 3.88 с (3H, CH ₃ O), 6.90-8.05 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.60 с (1H, HC=N), 9.97 с 1H, CO ₂ H)	2100-3620 (OH); 3100, 3080, 3070, 3012 (CH _{Ar} и =CH); 2951, 2924, 2870, 2855 (CH _{Alk}); 1766, 1693, 1682 (C=O); 1630 (C=N); 1600, 1580, 511, 1455, 1416, 1380 (Ar); 1321, 1286, 1266, 1220, 1200, 1175, 1132, 1110, 1080, 1060, 1034, 1000, 980 (C-O); 905, 865, 840, 810, 795, 780, 762, 755, 720, 685, 660, 615 (CH _{Ar})	204 (18000), 220 (29000), 250 (10000), 306 (3000)
Шз	0.90 т (3H, CH ₃), 1.34 м [18H, (CH ₂) ₉], 1.78м (2H, CH ₂), 2.66т 2H, CH ₂), 3.87 с (3H, CH ₃ O), 6.95-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.58 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	2150-3650 (OH); 3090, 3070, 3040, 3008 (CH _{Ar} и =CH); 2954, 2921, 2851 (CH _{Alk}); 1762, 1698, 1683 (C=O); 1628 (C=N); 1600, 1582, 1509, 1486, 1465, 1454, 1418, 1376 (Ar); 1315, 1273, 1198, 1150, 1119, 1108, 1076, 1060, 1031, 1000, 970 (C-O); 896, 868, 825, 818, 800, 783, 759, 720, 680, 619 (CH _{Ar})	204 (17000), 221 (29000), 250 (11000), 305 (3000)
Ши	0.89 т (3H, CH ₃), 1.04-1.90 м [30H, (CH ₂) ₁₅], 2.55 т (2H, CH ₂), 3.90 с (3H, CH ₃ O), 6.95-7.95 м 7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.61 с (1H, HC=N), 9.94 с (1H, CO ₂ H)	2150-3650 (OH); 3080, 3065, 3010 (CH _{Ar} и =CH); 2955, 2917, 2849 (CH _{Alk}); 1767, 1700, 1683 (C=O); 1631 (C=N); 1600, 1581, 1510, 1466, 1453, 1417, 1379, 1370 (Ar); 1314, 1290, 1273, 1245, 1210, 1201, 1148, 1113, 1057, 1033 (C-O); 917, 890, 875, 855, 840, 815, 795, 785, 756, 720, 685, 670, 620 (CH _{Ar})	204 (18000), 220 (28000), 250 (10000), 307 (3000)
Шк	3.88 с (3H, CH ₃ O),	2130-3640 (OH); 3090, 3072,	205 (23000),

	5.82-6.86 м (CH=CH ₂), 6.95-8.00 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.60 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	3010 (CH _{Ar} и =CH); 2958, 2924, 2870, 2853 (CH _{Alk}); 1762, 1691 (C=O); 1657 (C=C); 1630 (C=N); 1605, 1592, 1547, 1511, 1452, 1419, 1366 (Ar); 1220, 1270, 1202, 1155, 1123, 1031, 980 (C-O); 935, 900, 880, 860, 820, 755, 680, 665, 650 (CH _{Ar} и =CH)	220 (32000), 252 (12000), 306 (4000)
Шл	2.08 т (3H, CH ₃), 3.89 с (3H, CH ₃ O), 5.82т(1H, =CH), 6.42т (1H, =CH), 7.00-8.05 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.60 с (1H, HC=N), 9.98с(1H, CO ₂ H)	2050-3640 (OH); 3100, 3080, 3060, 3040, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2970, 2960, 2940, 2880, 2840, 2820 (CH _{Alk}); 1726, 1696 (C=O); 1632 (C=N); 1595, 1577, 1510, 1480, 1461, 1450, 1415, 1375 (Ar); 1325, 1305, 1285, 1277, 1146, 1080, 1033, 970 (C-O); 909, 870, 855, 820, 810, 790, 755, 740, 690, 675, 645, 635, 620, 605 (CH _{Ar} и OH)	205 (24000), 221 (32000), 250 (12000), 305 (4000)
Шм	0.89 т (3H, CH ₃), 1.10-2.20 м [22H, (CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₆], 2.62 т (2H, CH ₂), 3.88 с (3H, CH ₃ O), 5.42 т [2H, 2(=CH)], 6.95-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.60 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	2350-3700 (OH); 3070, 3006 (CH _{Ar} и =CH); 2955, 2925, 2854 (CH _{Alk}); 1765, 1697 (C=O); 1658 (C=C); 1630 (C=N); 1600, 1584, 1508, 1465, 1418, 1376 (Ar); 1320, 1273, 1199, 1152, 1120, 1035, 980 (C-O); 920, 870, 820, 780, 759, 740, 723, 688, 665, 630 (CH _{Ar} и =CH)	206 (23000), 220 (32000); 250 (12000), 306 (4000)
Шн	3.80 с (2H, CH ₂), 3.90 с (3H, CH ₃ O), 7.00-8.10 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.61 с (1H, HC=N), 10.02 с (1H, CO ₂ H)	2100-3650 (OH); 3090, 3058, 3029, 3015, 2998 (CH _{Ar} и =CH); 2975 2947, 2930, 2920, 2880, 2852, 2827 (CH _{Alk}); 1764, 1687 (C=O); 1632 (C=N); 1595, 1577, 1505, 1460, 1452, 1416, 1380, 1340 (Ar); 1303; 1274, 1232, 1219, 1198, 1151, 1134, 1117, 1077, 1031, 980, 946 (C-	207 (24000), 220 (32000), 250 (11000), 305 (3000)

		O); 921, 906, 866, 840, 820, 790, 761, 745, 726, 715, 691, 680, 640, 620 605 (CH _{Ar})	
Шо	1.43 д (3H, CH ₃), 2.90 д (2H, CH ₂), 3.42 к (1H, CH), 3.90 с 3H, CH ₃ O), 6.98-8.08 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.60 с (1H, HC=N), 10.00 с (1H, CO ₂ H)	2300-3700 (OH); 2980, 2965, 3029, 3002 (CH _{Ar} и =CH); 2964, 2940, 2920, 2875, 2831 (CH _{Alk}); 1758, 1695 (C=O); 1631 (C=N); 1600, 1581, 1505, 1455, 1440, 1418, 1369, 1355 (Ar); 1315, 1273, 1245, 1199, 1151, 1122, 1082, 1033, 980 (C-O); 920, 870, 840, 825, 810, 780, 762, 740, 701, 689, 660, 620 (CH _{Ar})	206 (25000), 220 (31000), 250 (11000), 305 (4000)
Шп	2.30 с (3H, CH ₃), 3.12 т (2H, CH ₂ O), 3.89 с (3H, CH ₃ O), 4.42т (2H, CH ₂ CO), 6.98-8.08 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.60 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	2030-3650 (OH); 3090, 3075, 3045, 3020, 3008 (CH _{Ar} и =CH); 3080, 2935, 2920, 2882, 2856, 2830 (CH _{Alk}); 1767, 1700, 1679 (C=O); 1625 (C=N); 1609, 1582, 1463, 1447, 1417, 1391, 1370 (Ar); 1315, 1294, 1273, 1249, 1222, 1197, 1159, 1147, 1116, 1075, 1045, 1026, 1012, 971 (C-O); 912, 893, 871, 839, 827, 814, 783, 760, 739, 684, 674, 640, 621 (CH _{Ar})	205 (25000), 222 (35000), 250 (14000), 305 (5000)
Шр	3.90 с (3H, CH ₃ O), 6.90-8.10 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.64 с 1H, HC=N), 10.04 с (1H, CO ₂ H)	2200-3630 (OH); 3080, 3040, 3007 (CH _{Ar} и =CH); 2960, 2935, 2920, 2880, 2840, 2830 (CH _{Alk}); 1728, 1707 (C=O); 1633 (C=N); 1596, 1580, 1509, 1454, 1417, 1380 (Ar); 1295, 1270, 1260, 1205, 1185, 1157, 1125, 1081, 1066, 1040, 1025, 980 (C-O); 920, 905, 870, 855, 830, 805, 780, 760, 740, 702, 680, 660, 640, 625 (CH _{Ar})	207 (22000), 220 (32000), 242 (22000), 250 (12000), 305 (5000)
Шс	2.46 с (3H, CH ₃), 3.89 с (3H, CH ₃ O), 7.00-8.10 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄),	2200-3650 (OH); 3085, 3070, 3008 (CH _{Ar} и =CH); 2970, 2935, 2905, 2880, 2830	208 (19000), 221 (36000), 252 (30000),

	8.62 c (1H, HC=N), 9.98 c (1H, CO ₂ H)	(CH _{Alk}); 1727, 1706 (C=O); 1623 (C=N); 1608, 1602, 1579, 1515, 1464, 1442, 1420, 1380, 1360 (Ar); 1321, 1298, 1263, 1202, 175, 1162, 1121, 1104, 1074, 1029, 1015, 1002, 985 (C-O); 931, 901, 874, 858, 840, 825, 800, 760, 748, 687, 661, 640, 620, 603 (CH _{Ar})	306 (6000)
IIIг	3.90 c (3H, CH ₃ O), 6.95-8.26 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.64 c (1H, HC=N), 10.04 c (1H, CO ₂ H)	2050-3650 (OH); 3100, 3075, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2965, 2925, 2880, 2860, 2820 (CH _{Alk}); 1752, 1694 (C=O); 1627 (C=N); 1590, 1582, 1506, 1472, 1439, 1417, 1370 (Ar); 1290, 1271, 1244, 1208, 1155, 1140, 1122, 1097, 1036, 980 (C-O); 931, 900, 875, 860, 820, 780, 755, 739, 710, 681, 670, 650, 620 (CH _{Ar})	207 (37000), 221 (37000); 255 (20000), 305 (5000)
IIIу	3.92 c (3H, CH ₃ O), 6.90-8.24 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.63 c (1H, HC=N), 10.04 c (1H, CO ₂ H)	2200-3650 (OH); 3098, 3080, 3055, 3006 (CH _{Ar} и =CH); 2966, 2936, 2900, 2880, 2855, 2823 (CH _{Alk}); 1738, 1703 (C=O); 1624 (C=N); 1600, 1591, 1580, 1514, 1485, 1464, 1442, 1417, 1400, 1361 (Ar); 1319, 1298, 1262, 1202, 1163, 1120, 1091, 1074, 1030, 1013, 985 (CO); 932, 900, 872, 859, 848, 824, 799, 760, 754, 708, 687, 680, 643, 613 (CH _{Ar}); 550 (C-Cl)	206 (36000), 221 (37000), 255 (19000), 305 (5000)
IIIф	3.90 c (3H, CH ₃ O), 6.95-8.50 м (10H, 2C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.62 c (1H, HC=N), 10.04 c (1H, CO ₂ H)	2100-3640 (OH); 3097, 3073, 3027, 3008 (CH _{Ar} и =CH); 2970, 2940, 2923, 2875, 2852, 2830 (CH _{Alk}); 1751, 1705 (C=O); 1627 (C=N); 1584, 1560, 1504, 1475, 1463, 1440, 1417, 1374 (Ar); 1305, 1270, 1235, 1215, 1204, 1149, 1120,	210 (43000), 221 (41000), 257 (24000), 306 (6000)

		1093, 1041, 1032, 980 (C-O); 930, 895, 880, 850, 837, 815, 780, 756, 755, 680, 670, 640, 620 (CH _{Ar}); 545 (C-Cl)	
Шх	3.90 с (3H, CH ₃ O), 5.02 с (2H, CH ₂), 6.95-8.05 м (10H, 2C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.64 с (1H, HC=N), 10.02 с (1H, CO ₂ H)	2200-3630 (OH); 3100, 3072, 3040, 3000 (CH _{Ar} и =CH); 2983, 2970, 2931, 2855 (CH _{Alk}); 1786, 1717 (C=O); 1623 (C=N); 1604, 1597, 1580, 1509, 1479, 1470, 1443, 1422, 1393, 1375 (Ar); 1323, 1287, 1270, 1258, 1237, 1210, 1181, 1157, 1120, 1110, 1089, 1047, 1032, 1000, 986 (C-O); 910, 866, 843, 821, 808, 780, 759, 741, 719, 690, 665, 646, 623 (CH _{Ar}); 541, 560 (C-Cl)	206 (40000), 220 (34000), 251 (14000), 305 (4000)
Шц	3.90 с (3H, CH ₃ O), 4.42 с (2H, CH ₂), 7.04-8.00 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.59 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	2030-3630 (OH); 3100, 3061, 3012 (CH _{Ar} и =CH); 2966, 2931, 2895, 2876, 2851 (CH _{Alk}); 1761, 1693 (C=O); 1633 (C=N); 1597, 1578, 1509, 1480, 1462, 1447, 1415, 1405, 1369 (Ar); 1308, 1274, 1214, 1194, 1172, 1153, 1123, 1085, 1033, 980, 970 (C-O); 925, 907, 857, 813, 795, 760, 743, 688, 667, 640, 620 (CH _{Ar})	207 (20000), 221 (28000), 252 (12000), 306 (4000)
Шч	3.91 с (3H, CH ₃ O), 4.32 д (1H, CH), 5.15 д (1H, CH), 7.00-8.04 ч (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.60 с (1H, HC=N), 10.02 с (1H, CO ₂ H)	2350-3700 (OH); 3065, 3040, 3006 (CH _{Ar} и =CH); 2960, 2939, 2920, 2880, 2833 (CH _{Alk}); 1740, 1693 (C=O); 1631 (C=N); 1601, 1504, 1463, 448, 1418, 1377 (Ar); 1315, 1275, 1238, 1194, 1181, 1151, 1120, 077, 1050, 1031, 969 (C-O); 920, 863, 840, 805, 780, 762, 740, 691, 605 (CH _{Ar}); 540 (C-Br)	207 (25000), 221 (32000), 250 (12000), 306 (3000)
Шш	3.90 с (3H, CH ₃ O),	2200-3600 (OH); 3096, 3080,	206 (35000),

	6.90-8.10 м (1H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.63 с (1H, HC=N), 10.04 с (1H, CO ₂ H)	3070, 3040, 3004 (CH _{Ar} и =CH); 2967, 2937, 2905, 2870, 2814 (CH _{Alk}); 1736, 1703 (C-O); 1624 (C=N); 1600, 1580, 1514, 1481, 1464, 1442, 1417, 1397, 1362 (Ar); 1320, 1299, 1262, 1203, 1163, 1120, 1074, 1029, 1009, 987 (C-O); 900, 872, 859, 845, 823, 798, 762, 750, 700, 686, 678, 661, 642, 627 (CH _{Ar})	220 (40000), 250 (20000), 306 (5000)
IIIц	3.92 с (3H, CH ₃ O), 6.95-9.10 м (1H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.65 с (1H, HC=N), 10.06 с (1H, CO ₂ H)	2050-3610 (OH); 3088, 3055, 3004 (CH _{Ar} и =CH); 2968, 2932, 2861, 2822(CH _{Alk}); 1743, 1692 (C=O); 1631 (C=N); 1620, 1595, 1582, 1507, 1446, 1415 (Ar); 1540, 1348 (NO ₂); 1310, 1294, 1270, 1256, 1205, 152, 1125, 1090, 1080, 1063, 1031, 1000 (C-O); 920, 910, 890, 865, 820, 800, 785, 770, 715, 690, 680, 650, 630, 615 (CH _{Ar})	205 (24000), 220 (54000), 260 (30000), 305 (5000)
IIIэ	3.06 с [4H, (CH ₂) ₂], 3.89 с (6H, 2CH ₃ O), 7.00-8.00 м (14H, 2C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.59 с (2H, 2HC=N), 9.99 с (2H, CO ₂ H)	2150-3650 (OH); 3100, 3081, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2973, 2941, 2927, 2881, 2849, 2830 (CH _{Alk}); 1745, 1697 (C=O); 1628 (C=N); 1603, 1579, 1505, 1480, 1473, 1456, 1419, 1369 (Ar); 1310, 1276, 1259, 1212, 197, 1153, 1139, 1117, 1091, 1031, 980 (C-O); 915, 870, 840, 820, 790, 761, 748, 687, 660, 620, 611 (CH _{Ar})	205 (34000), 220 (55000), 251 (20000), 306 (5000)
IVа	1.32 т (3H, CH ₃), 4.18 к (2H, CH ₂), 6.50 уш. с (1H, OH), 6.98-7.95 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.56 с (1H, HC=N), 9.90 с (1H, CO ₂ H)	2000-3620 (OH); 3090, 3071, 3045, 3010 (CH _{Ar} и =CH); 2987, 2951, 2903, 2880, 2853, 2822 (CH _{Alk}); 1686 (C=O); 1628 (C=N); 1604, 1590, 1583, 1509, 1448, 1400, 1385 (Ar);	204 (20000), 220 (30000), 250 (12000), 306 (4000)

		1308, 1290, 1269, 1249, 1215, 1195, 1181, 1155, 1118, 1075, 1032, 960, 935 (C-O); 900, 880, 826, 783, 762, 750, 826, 783, 762, 750, 688, 670 (CH _{Ar})	
IVб	1.24 т (3H, CH ₃), 2.30 с (3H, CH ₃ COO), 4.12 к (2H, CH ₂), 7.00-8.02 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.59 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	2000-3600 (OH); 3090, 3060, 3020, 3000 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2935, 2900, 2880, 2850, 2820 (CH _{Alk}); 1748, 1700 (C=O); 1633 (C=N); 1594, 1585, 1510, 1444, 1396, 1368 (Ar); 1297, 1274, 1232, 1199, 1161, 1129, 1054, 1014, 1005, 983 (C-O); 933, 915, 909, 859, 834, 792, 761, 748, 721, 679, 663, 625, 598 (CH _{Ar})	204 (18000), 250 (10000), 220 (30000), 306 (3000)
IVв	1.28 т (3H, CH ₃), 1.42 т (3H, CH ₃), 2.70 к (2H, CH ₂), 4.15 к (2H, CH ₂), 6.98-8.00 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.60 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	2100-3620 (OH); 3080, 3059, 3010 (CH _{Ar} и =CH); 2976, 2928, 2900, 2880, 2853, 2820 (CH _{Alk}); 1748, 1690 (C=O); 1629 (C=N); 1584, 1506, 1441, 1432, 1393, 1380 (Ar); 1295, 1272, 1230, 1196, 1160, 1122, 1085, 1060, 1044, 985, 974 (C-O); 931, 909, 890, 875, 840, 815, 790, 760, 750, 682, 620, 602 (CH _{Ar})	205 (19000), 250 (11000), 220 (30000), 305 (3000)
IVг	1.02 т (3H, CH ₃), 1.24 т (3H, CH ₃), 1.64 м (2H, CH ₂), 2.55 т (2H, CH ₂), 4.15 к (2H, CH ₂), 7.02-8.04 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.59 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	2130-3640 (OH); 3075, 3055, 3012 (CH _{Ar} и =CH); 2976, 2935, 2900, 2879, 2850, 2830 (CH _{Alk}); 1747, 1692 (C=O); 1629 (C=N); 1583, 1505, 1438, 1431, 1393, 1379, 1367 (Ar); 1310, 1271, 1215, 1190, 1157, 1118, 1076, 1043, 1000, 972 (C-O); 926, 908, 867, 842, 812, 798, 785, 761, 752, 683, 671, 618 (CH _{Ar})	204 (18000), 250 (10000), 220 (29000), 305 (3000)
IУд	1.24 т (3H, CH ₃), 2.90 кв (1H, CH), 1.34 д [6H, (CH ₃) ₂ C], 4.16 к (2H,	2030-3640 (OH); 3100, 3071, 3040, 3008 (CH _{Ar} и =CH); 2978, 2934, 2883, 2845, 2830	205 (18000), 222 (32000), 248 (11000),

	CH ₂), 6.98-8.02 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.60 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	(CH _{Alk}); 1747, 1690 (C=O); 1630 (C=N); 1591, 1575, 1504, 1471, 1448, 1428, 1418, 1396, 1384, 1367, 1357 (Ar); 1308 1296, 1272, 1212, 1196, 1180, 1158, 1132, 1116, 1102, 1039,997,967 (C-O); 920, 910, 868, 818, 787, 762, 751, 687, 669, 656, 616 (CH _{Ar})	304 (4000)
IVe	1.10 д [6H, (CH ₃) ₂ C], 1.24 т (3H, CH ₃), 1.42-2.90 м (3H, CH и CH ₂), 4.10 к (2H, CH ₂), 7.00-8.04 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.60 с (1H, HC=N), 9.99 с (1H,CO ₂ H)	2000-3700(OH); 3075, 3010 (CH _{Ar} и =CH); 2990, 2968, 2950, 2931, 2872, 2850, 2820 (CH _{Alk}); 1746, 1687 (C=O); 1627 (C=N); 1600, 1575, 1511, 1475, 1450, 1420, 1396, 1370, 1350 (Ar); 1307, 1291, 1263, 1245, 1210, 1195, 1163, 1118, 1105, 1044, 981, 960 (C-O); 920, 911, 880, 870, 850, 825, 760, 700, 682, 665, 640, 620 (CH _{Ar})	204 (18000), 221 (30000), 250 (10000), 305 (3000)
IVж	1.26 т (3H, CH ₃), 4.20 к (2H, CH ₂), 7.04-8.05 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.64 с (1H, HC=N), 10.04 с (1H, CO ₂ H)	2130-3630 (OH); 3095, 3080, 3061, 3031, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2983, 2955, 2916, 2900, 2866 (CH _{Alk}); 1728, 1702 (C=O); 1633 (C=N); 1597, 1578, 1509, 1480, 1437, 1424, 1395, 1377, 1365 (Ar); 1313, 1275, 1216, 1202, 1164, 1131, 1082, 1065, 1047, 1026, 995 (C-O); 926, 909, 865, 858, 830, 805, 790, 764, 750, 720, 700, 691, 667, 630, 620 (CH _{Ar})	208(22000), 220(31000), 241 (23000), 250(12000), 305 (5000)
IVз	1.28 т (3H, CH ₃), 2.48 с (3H, CH ₃), 4.12 к (2H, CH ₂), 6.98-8.12 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.62 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO ₂ H)	2030-2680 (OH); 3100, 3075, 3040, 3007 (CH _{Ar} и =CH); 2990, 2970, 2950, 2935, 2900, 2880, 2840, 2820 (CH _{Alk}); 1734, 1682 (C=O); 1627 (C=N); 1610, 1601, 1574, 1510, 1475, 1449, 1422, 1397, 1360 (Ar); 1315, 1293, 1261, 1115,	208 (20000), 221 (35000), 252 (30000), 306 (6000)

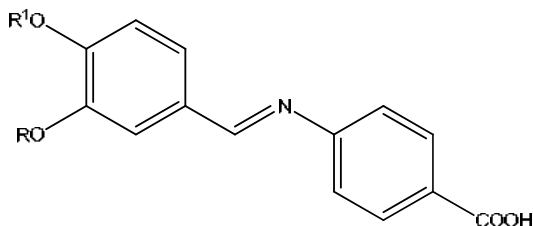
		1199, 1178, 1162, 1117, 1104, 1071, 1043, 1020, 972 (C-O); 921, 910, 880, 870, 840, 830, 815, 805, 761, 745, 682, 660, 625, 605 (CH _{Ar})	
IVи	1.29 т (3H, CH ₃), 4.19 κ (2H, CH ₂), 7.00-8.26 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.65 с (1H, HC=N), 10.02 с (1H, CO ₂ H)	2000-2650 (OH); 3095, 3068, 3045, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2983, 2970, 2940, 2890, 2863, 2820 (CH _{Alk}); 1757, 1699 (C=O); 1630 (C=N); 1592, 1578, 1505, 1475, 1432, 1413, 1387, 1360 (Ar); 1295, 1271, 1240, 1198, 1159, 1121, 1094, 1031, 980 (C-O); 923, 908, 860, 825, 792, 760, 741, 688, 665, 645, 630, 620 (CH _{Ar})	207 (36000), 221 (37000), 255 (21000), 305 (5000)
IVк	1.29 т (3H, CH ₃), 4.20 κ (2H, CH ₂), 7.02-8.28 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.64 с (1H, HC=N), 10.04 с (1H, CO ₂ H)	2000-3670 (OH); 3071, 3004 (CH _{Ar} и =CH); 2987, 2970, 2950, 2929, 2900, 2880, 2875, 2819 (CH _{Alk}); 1734, 1682 (C=O); 1627, 1610, 1600, 1580, 1574, 1511, 1480, 1447, 1422, 1397, 1360 (Ar); 1318, 1293, 1261, 1230, 1200, 1178, 1162, 1117, 1105, 1071, 1043, 1020, 977 (C-O); 925, 910, 875, 825, 810, 760, 745, 683, 670, 645, 630, 605 (CH _{Ar}); 560 (C-Cl)	206 (36000), 221 (37000), 255 (20000), 305 (5000)
IVл	1.27 т (3H, CH ₃), 3.05 с [4H, (CH ₂) ₂], 4.18 κ (2H, CH ₂), 6.98-8.00 м (14H, 2C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.60 с (2H, 2HC=N), 9.98 с (2H, CO ₂ H)	2130-3650 (OH); 3100, 3080, 3040, 3006 (CH _{Ar} и =CH); 2983, 2970, 2940, 2909, 2870, 2840, 2835 (CH _{Alk}); 1744, 1693 (C=O); 1629 (C=N); 1602, 1590, 1587, 1504, 1485, 1455, 1431, 1419, 1375, 1355 (Ar); 1310, 1271, 1260, 1215, 1190, 1150, 1137, 1115, 1084, 1038, 985 (C-O); 918, 990, 980, 940, 915, 790, 761, 750, 690, 660, 625, 612 (CH _{Ar})	205 (35000), 220 (54000), 250 (20000), 306 (5000)

С целью подтверждения пространственной структуры полученных соединений (IIIа-э, IVа-л) нами проведены квантовохимические расчеты значений теплоты образования (H_f) *E*- и *Z*-изомеров соединений (IIIа, б, р, IVа, б, ж) в рамках полуэмпирического приближения MNDO-PM-3 [176, 177] по программе GAMESS [1178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов исследованных соединений. В результате проведенных расчетов получены следующие значения (H_f , ккал/моль) для *E*-изомеров: -101.1 (IIIа), -136.3 (IIIб), -100.4 (IIIр), -107.6 (IVа), -141.8 (IVб), -106.4 (IVж); для *Z*-изомеров: -100.7 (IIIа), -135.6 (IIIб), -99.5 (IIIр), -106.1 (IVа), -141.3 (IVб), -105.5 (IVж). Таким образом, *E*-конфигурация на 0.4-1.5 ккал/моль энергетически более предпочтительна, чем *Z*-конфигурация.

Более подробно материалы подглавы 3.12. изложены в работе [76].

3.13. Азометины – производные 4-аминобензойной кислоты

4-Аминобензойная кислота применяется в качестве ростового фактора некоторых микроорганизмов и витамина, необходимого для нормального обмена веществ и жизнедеятельности человека и животных.



III, R = Me; R¹ = H (а), C(O)Me (б), C(O)Et (в), C(O)Pr (г), C(O)Pr-*i* (д), C(O)(CH₂)₆Me (е), C(O)(CH₂)₈Me (ж), C(O)(CH₂)₁₁Me (з), C(O)(CH₂)₁₆Me (и), C(O)CH=CH₂ (к), C(O)CMe=CH₂ (л), C(O)(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇Me-*цис* (м), C(O)CH₂C₆H₅ (н), C(O)CH₂CHMeC₆H₅ (о), C(O)(CH₂)₂OC₆H₄Me-4 (п), C(O)C₆H₅ (р), C(O)C₆H₄Me-4 (с), C(O)C₆H₄Cl-2 (т), C(O)C₆H₄Cl-4 (у), C(O)C₆H₃Cl₂-2,4 (ф), C(O)CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 (х), C(O)CH₂Br (ц), C(O)C₆H₄Br-4 (ч), C(O)C₆H₄NO₂-3 (ш), 1/2 [(O)C(CH₂)₂C(O)] (щ); IV, R = Et; R¹ = H (а), C(O)Me (б), C(O)Et (в), C(O)Pr (г), C(O)Pr-*i* (д), C(O)CH₂CHMe₂ (е), C(O)C₆H₅ (ж), C(O)C₆H₄Me-4 (з), C(O)C₆H₄Cl-2 (и), C(O)C₆H₄Cl-4 (к), 1/2 [(O)C(CH₂)₂C(O)] (л).

Осуществлен препаративный синтез ранее неизвестных производных доступных природных альдегидофенолов (ванилина, ванилаля) и их сложных эфиров (I). Конденсацией ванилина, ванилаля и их сложных эфиров (I) с 4-аминобензойной кислотой (II) в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя были получены 4-гидрокси(алкилоилокси, арилоилокси)-3-метокси(этоксифенилметил)-4-карбокси(фенил)амины (IIIа-щ, IVа-л). Реакция завершалась за 1.5-2 ч в мягких условиях без катализатора, что способствовало

сохранению лабильной сложноэфирной группы. В результате этой реакции исходные соединения (I и II) превращены в соответствующие азометины, содержащие реакционноспособную карбоксильную группу (IIIа-щ, IVа-л), с препаративными выходами 90-95%. Можно ожидать, что соединения (IIIа-щ, IVа-л) окажутся перспективными для изучения их биологической активности, фототропной и фотохромной активности, получения на их основе ценных продуктов и оптических материалов, дальнейшего использования в конденсации с СН-кислотами с целью синтеза β -ариламинокетонов.

Строение синтезированных азометинов (IIIа-щ, IVа-л) подтверждено данными элементного анализа, титрометрическим определением молекулярной массы, спектров ЯМР ^1H , ИК- и УФ-спектров. Согласно данным ЯМР ^1H -спектроскопии, полученные нами азометины являются индивидуальными *E*-изомерами с чистотой $98\pm 1\%$. В ЯМР ^1H -спектрах азометинов присутствует характеристический сигнал протона $\text{HC}=\text{N}$ в виде синглета при 8.5 м.д. Сигнал этого протона в спектре *Z*-изомера обычно находится на ~ 0.5 м.д. в более слабом поле в результате попадания его в область дезэкранирования бензольного кольца аминокислотной части молекулы [200].

С целью подтверждения пространственной структуры полученных соединений (IIIа-щ, IVа-л) нами проведены квантовохимические расчеты значений теплоты образования (H_f) *E*- и *Z*-изомеров соединений (IIIб, р, IVб, ж) в рамках полумпирического приближения MNDO-PM-3 [176, 177] по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов исследованных соединений. В результате проведенных расчетов получены следующие значения (H_f , ккал/моль) для *E*-изомеров: -136.3 (IIIб), -100.8 (IIIр), -141.5 (IVб), -105.6 (IVж); для *Z*-изомеров: -136.1 (IIIб), -100.3 (IIIр), -141.1 (IVб), -104.8 (IVж). Квантовохимические расчеты показали что, *E*-конфигурация на 0.4-0.7 ккал/моль энергетически более предпочтительна, чем *Z*-конфигурация.

4-Гидрокси-3-метоксифенилметилден-(4-карбоксифенил)амин (IIIа).

Выход 94%, т.пл. 208-209°C (метанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1850-3650 (ОН), 3071, 3009 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2960, 2924, 2852 (CH_{Alk}), 1681, 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 1630 ($\text{C}=\text{N}$), 1584, 1513, 1454, 1430, 1367 (Ar), 1315, 1284, 1218, 1167, 1121, 1026, 973 ($\text{C}-\text{O}$), 855, 816, 777, 740, 697, 659, 635, 613 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , (ε): 206 (16000), 234 (10000), 295 (11000), 335 (14000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.96 с (3H, CH_3O), 6.50 уш. С (1H, ОН), 6.55-7.95 м (7H, C_6H_3 и C_6H_4), 8.50 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 9.82 с (1H, CO_2H). Найдено, %: С 66.57; Н 5.02; N 4.89. *M* 265.6. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 66.41; Н 4.83; N 5.16. *M* 271.3.

4-Ацетилокси-3-метоксифенилметилден-(4-карбоксифенил)амин (IIIб).

Выход 90%, т.пл. 212-213°C (метанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2000-3620 (ОН), 3080, 3010 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2975, 2940, 2920, 2890, 2880, 2840, 2800 (CH_{Alk}), 1759, 1681 ($\text{C}=\text{O}$), 1629 ($\text{C}=\text{N}$), 1600, 1581, 1510, 1464, 1449, 1420, 1369 (Ar), 1315, 1287, 1270,

1219, 1194, 1160, 1114, 1031, 1014, 976, 949 (C-O), 873, 860, 834, 774, 756, 699, 673, 640, 609 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (23000), 220 (18000), 280 (22000), 295 (22000), 315 (13000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.28 с (3H, CH₃COO), 3.88 с (3H, CH₃O), 6.40-8.10 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.53 с (1H, HC=N), 9.94 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 65.46; H 5.04; N 4.20. М 298.1. C₁₇H₁₅NO₅. Вычислено, %: C 65.17; H 4.83; N 4.47. М 313.3.

4-Пропионилокси-3-метоксифенилметилен-(4-карбоксифенил)амин

(IIIв). Выход 92%, т.пл. 184-185°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2000-3650 (OH), 3075, 3055, 3010 (CH_{Ar} и =CH), 2965, 2939, 2924, 2875, 2851, 2800 (CH_{Alk}), 1757, 1683 (C=O), 1630 (C=N), 1599, 1585, 1504, 1464, 1417, 1367 (Ar), 1315, 1287, 1275, 1216, 1204, 1167, 1138, 1125, 1076, 1033, 1010, 971 (C-O), 891, 865, 823, 804, 774, 748, 698, 661, 612 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 206 (24000), 220 (19000), 280 (22000), 295 (22000), 315 (14000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.27 т (3H, CH₃CH₂), 2.54 к (2H, CH₂), 3.88 с (3H, CH₃O), 6.40-8.12 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.52 с (1H, HC=N), 9.93 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 66.32; H 5.41; N 4.07. М 309.6. C₁₈H₁₇NO₅. Вычислено, %: C 66.05; H 5.23; N 4.28. М 327.3.

4-н-Бутирилокси-3-метоксифенилметилен-(4-карбоксифенил)амин

(IIIг). Выход 92%, т.пл. 139-140°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2100-3650 (OH), 3080, 3069, 3008 (CH_{Ar} и =CH), 2965, 2935, 2877, 2850, 2825, 2800 (CH_{Alk}), 1757, 1676 (C=O), 1633 (C=N), 1589, 1576, 1508, 1466, 1429, 1417, 1380, 1369 (Ar), 1319, 1276, 1218, 1198, 1173, 1149, 1138, 1123, 1104, 1080, 1031, 1012, 975, 966, 945 (C-O), 872, 853, 826, 775, 747, 699, 662, 640, 616 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (23000), 220 (19000), 280 (22000), 295 (21000), 315 (13000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.05 т (3H, CH₃), 1.65 м (2H, CH₂), 2.55 т (2H, CH₂), 3.87 с (3H, CH₃O), 6.42-8.15 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.53 с (1H, HC=N), 9.92 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 67.11; H 5.80; N 3.83. М 325.9. C₁₉H₁₉NO₅. Вычислено, %: C 66.85; H 5.61; N 4.10. М 341.4.

4-и-Бутирилокси-3-метоксифенилметилен-(4-карбоксифенил)амин

(IIIд). Выход 90%, т.пл. 168-169°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2050-3630 (OH), 3080, 3050, 3010 (CH_{Ar} и =CH), 2969, 2933, 2875, 2851, 2830 (CH_{Alk}), 1754, 1677 (C=O), 1631 (C=N), 1589, 1568, 1507, 1466, 1429, 1417, 1385, 1369, 1345 (Ar), 1317, 1276, 1217, 1172, 1152, 1124, 1093, 1028, 980, 965, 945 (C-O), 869, 853, 815, 775, 740, 720, 695, 660, 615 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (23000), 220 (18000), 280 (22000), 295 (22000), 315 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.36 д [6H, (CH₃)₂C], 2.90 квинт. (1H, CH), 3.88 с (3H, CH₃O), 6.43-8.14 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.52 с (1H, HC=N), 9.93 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 67.06; H 5.77; N 3.87. М 328.3. C₁₉H₁₉NO₅. Вычислено, %: C 66.85; H 5.61; N 4.10. М 341.4.

4-н-Каприлокси-3-метоксифенилметилен-(4-карбоксифенил)амин

(IIIе). Выход 92%, т.пл. 141-142°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2030-3600 (OH), 3080, 3010 (CH_{Ar} и =CH), 2960, 2920, 2975, 2850, 2820, 2800 (CH_{Alk}), 1757, 1681 (C=O), 1632 (C=N), 1593, 1571, 1505, 1463, 1419, 1380, 1360 (Ar), 1315, 1286, 1222,

1197, 1196, 1169, 1152, 1135, 1112, 1075, 1034, 1010, 980, 945 (C-O), 868, 850, 830, 780, 755, 747, 720, 705, 660, 635, 615 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (23000), 220 (18000), 280 (22000), 295 (21000), 315 (13000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.93 т (3H, CH₃), 1.34 м [8H, (CH₂)₄], 1.80 м (2H, CH₂), 2.60 м (2H, CH₂), 3.87 с (3H, CH₃O), 6.45-8.15 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.53 с (1H, HC=N), 9.92 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 69.84; H 7.03; N 3.23. M 384.0. C₂₃H₂₇NO₅. Вычислено, %: C 69.50; H 6.85; N 3.52. M 397.5.

4-н-Каприноилокси-3-метоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин

(IIIж). Выход 90%, т.пл. 152-153°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2100-3540 (OH), 3075, 3050, 3010 (CH_{Ar} и =CH), 2956, 2924, 2853, 2800 (CH_{Alk}), 1749, 1683 (C=O), 1630 (C=N), 1588, 1570, 1507, 1471, 1452, 1417, 1374, 1360 (Ar), 1314, 1276, 1218, 1196, 1170, 1141, 1120, 1076, 1033, 1012, 987, 973, 946 (C-O), 871, 855, 839, 808, 790, 777, 746, 722, 700, 660, 636, 616 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (22000), 220 (18000), 280 (23000), 295 (21000), 315 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 т (3H, CH₃), 1.20-1.55 м [12H, (CH₂)₆], 1.85 т (2H, CH₂), 2.65 т (2H, CH₂), 3.85 с (3H, CH₃O), 6.44-8.15 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.52 с (1H, HC=N), 9.93 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 70.88; H 7.49; N 2.95. M 418.5. C₂₅H₃₁NO₅. Вычислено, %: C 70.57; H 7.34; N 3.29. M 425.5.

4-н-Тридеcanoилокси-3-метоксифенилметиле-(4-

карбоксифенил)амин (IIIз). Выход 91%, т.пл. 122-123°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2100-3650 (OH), 3076, 3050, 3015 (CH_{Ar} и =CH), 2949, 2920, 2851, 2790 (CH_{Alk}), 1754, 1680 (C=O), 1627 (C=N), 1602, 1586, 1504, 1471, 1456, 1417, 1372, (Ar), 1318, 1275, 1260, 1231, 1217, 1196, 1173, 1155, 1139, 1117, 1090, 1059, 1034, 1014, 984, 947, 920 (C-O), 876, 866, 839, 810, 791, 777, 747, 719, 700, 662, 615 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (23000), 220 (19000), 280 (22000), 295 (21000), 315 (13000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 т (3H, CH₃), 1.32 м [18H, (CH₂)₉], 1.77 м (2H, CH₂), 2.64 т (2H, CH₂), 3.84 с (3H, CH₃O), 6.45-8.15 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.54 с (1H, HC=N), 9.93 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 72.21; H 8.16; N 2.84. M 459.2. C₂₈H₃₇NO₅. Вычислено, %: C 71.92; H 7.98; N 3.00. M 467.6.

4-н-Стеарилокси-3-метоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин

(IIIи). Выход 90%, т.пл. 33-34°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2200-3700 (OH), 3080, 3050, 3010 (CH_{Ar} и =CH), 2955, 2918, 2849, 2800 (CH_{Alk}), 1752, 1676 (C=O), 1634 (C=N), 1605, 1590, 1570, 1510, 1470, 1430, 1420, 1375, 1365 (Ar), 1325, 1276, 1225, 1195, 1175, 1150, 1136, 1125, 1115, 1100, 1060, 1032, 1020, 990, 980, 970, 940, 920 (C-O), 871, 855, 840, 805, 795, 780, 745, 720, 700, 655, 630, 617 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 204 (21000), 220 (18000), 280 (21000), 295 (20000), 315 (11000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 т [3H, CH₃], 1.10-2.10 м [30H, (CH₂)₁₅], 2.70 т (2H, CH₂), 3.87 с (3H, CH₃O), 6.45-8.15 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.54 с (1H, HC=N), 9.92 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 74.07; H 9.02; N 2.19. M 529.8. C₃₃H₄₇NO₅. Вычислено, %: C 73.71; H 8.81; N 2.60. M 537.7.

4-Акрилоилокси-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин

(IIIк). Выход 90%, т.пл. 160-161°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2050-3600 (ОН), 3090, 3068, 3013 (CH_{Ar} и =CH), 2980, 2945, 2922, 2879, 2850, 2820, 2795 (CH_{Alk}), 1760, 1677 (C=O), 1633 (C=N), 1590, 1570, 1507, 1467, 1429, 1417, 1404, 1369 (Ar), 1318, 1277, 1218, 1198, 1173, 1144, 1117, 1031, 1012, 967, 943 (C-O), 899, 872, 853, 793, 775, 746, 698, 672, 615 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 206 (25000), 220 (22000), 278 (23000), 295 (21000), 315 (13000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.88 с (3H, CH₃O), 5.84-6.88 м (CH=CH₂), 6.50-8.15 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.55 с (1H, HC=N), 9.94 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 66.82; H 4.74; N 4.16. *M* 320.7. C₁₈H₁₅NO₅. Вычислено, %: C 66.46; H 4.65; N 4.31. *M* 325.3.

4-Метакрилоилокси-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин

(IIIл). Выход 92%, т.пл. 204-205°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2130-3630 (ОН), 3080, 3045, 3008 (CH_{Ar} и =CH), 2980, 2930, 2880, 2845, 2830, 2800 (CH_{Alk}), 1731, 1690 (C=O), 1631 (C=N), 1589, 1570, 1509, 1459, 1417, 1376 (Ar), 1320, 1290, 1278, 1219, 1202, 1173, 1153, 1121, 1034, 1012, 980, 945 (C-O), 869, 852, 815, 804, 774, 745, 700, 665, 640, 625 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 206 (26000), 221 (23000), 277 (23000), 295 (22000), 315 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.10 т (3H, CH₃), 3.87 с (3H, CH₃O), 5.80 т (1H, =CH), 6.40 т (1H, =CH), 6.50-8.15 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.54 с (1H, HC=N), 9.93 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 67.61; H 5.08; N 3.87. *M* 331.4. C₁₉H₁₇NO₅. Вычислено, %: C 67.25; H 5.05; N 4.13. *M* 339.3.

4-Олеиноилокси-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин

(IIIм). Выход 90%, т.пл. 111-112°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2150-3650 (ОН), 3076, 3047, 3007 (CH_{Ar} и =CH), 2960, 2924, 2852, 2800 (CH_{Alk}), 1756, 1676 (C=O), 1633 (C=N), 1592, 1508, 1466, 1430, 1416, 1380 (Ar), 1319, 1278, 1220, 1199, 1173, 1150, 1116, 1031, 970, 940 (C-O), 880, 860, 840, 780, 745, 735, 720, 700, 660, 640, 615 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (25000), 220 (23000), 277 (22000), 295 (22000), 315 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 т (3H, CH₃), 1.08-2.20 м [22H, (CH₂)₅ и (CH₂)₆], 2.60 т (2H, CH₂), 3.86 с (3H, CH₃O), 5.40 т [2H, 2(=CH)], 6.45-8.20 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.55 с (1H, HC=N), 9.94 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 74.23; H 8.62; N 2.38. *M* 527.5. C₃₃H₄₅NO₅. Вычислено, %: C 73.99; H 8.47; N 2.61. *M* 535.7.

4-Фенилацетилокси-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин

(IIIн). Выход 90%, т.пл. 157-158°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2100-3650 (ОН), 3100, 3064, 3037, 3006 (CH_{Ar} и =CH), 2960, 2923, 2877, 2853, 2835, 2795 (CH_{Alk}), 1758, 1677 (C=O), 1631 (C=N), 1602, 1590, 1570, 1506, 1499, 1466, 1455, 1429, 1417, 1371, 1348 (Ar), 1317, 1277, 1217, 1197, 1173, 1151, 1134, 1121, 1113, 1032, 1012, 970, 942 (C-O), 872, 853, 795, 775, 745, 729, 698, 667, 636, 616 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 207 (30000), 220 (22000), 280 (22000), 295 (21000), 315 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.82 с (2H, CH₂), 3.89 с (3H, CH₃O), 6.40-8.10 м (12H, C₆H₃, C₆H₄ и C₆H₅), 8.54 с (1H, HC=N), 9.94 с (1H, CO₂H). Найдено, %: C 71.18; H 5.12; N 3.32. *M* 381.9. C₂₃H₁₉NO₅. Вычислено, %: C 70.94; H 4.92; N 3.60. *M* 389.4.

4-(2-Фенил-н-бутирокси)-3-метоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин (IIIo). Выход 90%, т.пл. 141-142°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2050-3650 (ОН), 3090, 3070, 3030, 3005 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2965, 2930, 2870, 2845, 2830, 2800 (CH_{Alk}), 1759, 1686 ($\text{C}=\text{O}$), 1631 ($\text{C}=\text{N}$), 1601, 1583, 1508, 1465, 1452, 1419, 1380, 1362 (Ar), 1313, 1277, 1263, 1221, 1197, 1154, 1145, 1120, 1104, 1081, 1057, 1023, 994, 940 ($\text{C}-\text{O}$), 875, 860, 845, 805, 780, 760, 745, 700, 650, 610 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} . (ϵ): 208 (29000), 220 (21000), 280 (21000), 295 (21000), 315 (11000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.44 д (3H, CH_3), 2.90 д (2H, CH_2), 3.40 к (1H, CH), 3.88 с (3H, CH_3O), 6.42-8.12 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.55 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 9.93 с (1H, CO_2H). Найдено, %: C 72.26; H 5.78; N 3.14. *M* 394.0. $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 71.93; H 5.55; N 3.36. *M* 417.5.

4-[2-(4-Толуилокси)-пропионилокси]-3-метоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин (IIIп). Выход 94%, т.пл. 213-214°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2200-3700 (ОН), 3100, 3074, 3060, 3040, 3006 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2981, 2941, 2921, 2889, 2854, 2800 (CH_{Alk}), 1751, 1689 ($\text{C}=\text{O}$), 1629 ($\text{C}=\text{N}$), 1603, 1589, 1570, 1509, 1481, 1461, 1417, 1397, 1365 (Ar), 1321, 1278, 1260, 1242, 1222, 1199, 1175, 1161, 1118, 1045, 1032, 971 ($\text{C}-\text{O}$), 875, 854, 840, 811, 775, 747, 701, 650, 617 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} . (ϵ): 206 (31000), 221 (24000), 280 (23000), 295 (21000), 315 (11000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.32 с (3H, CH_3), 3.10 т (2H, CH_2O), 3.89 с (3H, CH_3O), 4.40 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 6.40-8.10 м (11H, C_6H_3 и $2\text{C}_6\text{H}_4$), 8.54 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 9.94 с (1H, CO_2H). Найдено, %: C 69.58; H 5.61; N 2.97. *M* 413.9. $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 71.93; H 5.55; N 3.36. *M* 417.5.

4-Бензоилокси-3-метоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин (IIIр). Выход 92%, т.пл. 226-227°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2040-3600 (ОН), 3090, 3067, 3030, 3006 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2969, 2936, 2880, 2850, 2832, 2800 (CH_{Alk}), 1725, 1694 ($\text{C}=\text{O}$), 1630 ($\text{C}=\text{N}$), 1601, 1587, 1570, 1506, 1467, 1454, 1421, 1378 (Ar), 1318, 1275, 1259, 1220, 1201, 1173, 1153, 1128, 1080, 1065, 1040, 1030, 1012, 1005, 987 ($\text{C}-\text{O}$), 867, 852, 810, 804, 774, 747, 715, 699, 685, 655, 635, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} . (ϵ): 208 (21000), 241 (21000), 280 (17000), 320 (12000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.87 с (3H, CH_3O), 6.50-8.15 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.60 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 10.00 с (1H, CO_2H). Найдено, %: C 70.45; H 4.73; N 3.76. *M* 372.6. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 70.39; H 4.56; N 3.73. *M* 375.4.

4-(4-Метилбензоилокси)-3-метоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин (IIIс). Выход 93%, т.пл. 250-251°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2040-3550 (ОН), 3070, 3954, 3041, 3008 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2872, 2850, 2830, 2795 (CH_{Alk}), 1731, 1681 ($\text{C}=\text{O}$), 1625 ($\text{C}=\text{N}$), 1597, 1573, 1511, 1466, 1445, 1417, 1350 (Ar), 1314, 1280, 1218, 1203, 1160, 1120, 1109, 1070, 1032, 1020, 1010, 970 ($\text{C}-\text{O}$), 869, 853, 837, 810, 775, 749, 720, 700, 687, 660, 640, 625 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} . (ϵ): 209 (23000), 220 (25000), 253 (28000), 280 (18000), 320 (12000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.46 с (3H, CH_3), 3.88 с (3H, CH_3O), 6.50-8.20 м (11H, C_6H_3 и $2\text{C}_6\text{H}_4$), 8.60 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 10.00

с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 71.25; Н 5.14; N 3.41. *М* 384.1. C₂₃H₁₉NO₅. Вычислено, %: С 70.94; Н 4.92; N 3.60. *М* 389.4.

4-(2-Хлорбензоилокси)-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин (IIIт). Выход 93%, т.пл. 209-210°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2000-3640 (ОН), 3095, 3067, 3020 (CH_{Ar} и =CH), 2990, 2960, 2923, 2873, 2852, 2800 (CH_{Alk}), 1754, 1677 (C=O), 1629 (C=N), 1602, 1586, 1506, 1465, 1427, 1418, 1372 (Ar), 1319, 1277, 1241, 1218, 1192, 1165, 1152, 1125, 1091, 1082, 1034, 1024, 965 (C-O), 875, 856, 809, 776, 748, 706, 696, 665, 650, 617 (CH_{Ar}), 552 (C-Cl). УФ спектр, λ_{max} . (ε): 207 (42000), 220 (26000), 257 (20000), 280 (22000), 295 (22000), 315 (13000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.91 с (3H, CH₃O), 6.50-8.27 м (11H, C₆H₃ и 2C₆H₄), 8.62 с (1H, HC=N), 10.02 с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 64.82; Н 4.16; N 3.20; Cl 8.39. *М* 393.7. C₂₂H₁₆NClO₅. Вычислено, %: С 64.48; Н 3.93; N 3.42; Cl 8.65. *М* 409.8.

4-(4-Хлорбензоилокси)-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин (IIIу). Выход 93%, т.пл. 256-257°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2050-3650 (ОН), 3086, 3059, 3010, 3000 (CH_{Ar} и =CH), 2971, 2931, 2880, 2853, 2800 (CH_{Alk}), 1730, 1696 (C=O), 1633 (C=N), 1590, 1509, 1489, 1463, 1452, 1427, 1416, 1372 (Ar), 1313, 1278, 1258, 1217, 1199, 1170, 1151, 1120, 1096, 1076, 1036, 1016, 982 (C-O), 868, 848, 773, 749, 712, 699, 680, 660, 637, 620 (CH_{Ar}), 547 (C-Cl). УФ спектр, λ_{max} . (ε): 205 (40000), 220 (26000), 255 (18000), 280 (23000), 295 (20000), 315 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.92 с (3H, CH₃O), 6.45-8.25 м (11H, C₆H₃ и 2C₆H₄), 8.63 с (1H, HC=N), 10.04 с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 64.87; Н 4.10; N 3.29; Cl 8.31. *М* 395.5. C₂₂H₁₆NClO₅. Вычислено, %: С 64.48; Н 3.93; N 3.42; Cl 8.65. *М* 409.8.

4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин (IIIф). Выход 90%, т.пл. 219-220°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2050-3650 (ОН), 3095, 3080, 3040, 3010, 3000 (CH_{Ar} и =CH), 2964, 2927, 2872, 2853, 2800 (CH_{Alk}), 1745, 1711, 1689 (C=O), 1630 (C=N), 1602, 1589, 1508, 1460, 1450, 1429, 1417, 1378 (Ar), 1316, 1280, 1234, 1198, 1170, 1154, 1120, 1089, 1034 (C-O), 871, 860, 830, 800, 780, 761, 740, 700, 675, 650, 635, 619 (CH_{Ar}), 550 (C-Cl). УФ спектр, λ_{max} . (ε): 210 (47000), 221 (30000), 257 (24000), 280 (21000), 295 (22000), 310 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.90 с (3H, CH₃O), 6.50-8.50 м (10H, 2C₆H₃ и C₆H₄), 8.62 с (1H, HC=N), 10.01 с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 59.89; Н 3.58 N 2.87; Cl 15.65. *М* 440.2. C₂₂H₁₅NCl₂O₅. Вычислено, %: С 59.48; Н 3.40; N 3.15; Cl 15.96. *М* 444.3.

4-(2,4-Дихлорфеноксиацетилокси)-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин (IIIх). Выход 95%, т.пл. 195-196°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2030-3630 (ОН), 3100, 3080, 3045, 3020, 3000 (CH_{Ar} и =CH), 2990, 2972, 2955, 2921, 2875, 2851, 2830, 2800 (CH_{Alk}), 1774, 1686 (C=O), 1630 (C=N), 1589, 1538, 1508, 1480, 1419, 1392, 1370 (Ar), 1316, 1290, 1278, 1245, 1220, 1195, 1169, 1148, 1118, 1104, 1087, 1074, 1045, 1031, 1015, 960, 940 (C-O), 871, 860, 850, 835, 802, 773, 755, 715, 697, 655, 640, 617 (CH_{Ar}), 545, 555 (C-Cl). УФ спектр, λ_{max} . (ε): 205 (42000), 220 (25000), 280 (23000), 295 (21000), 315 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ ,

м.д.: 3.89 с (3H, CH₃O), 5.00 с (2H, CH₂), 6.45-8.10 м (10H, 2C₆H₃ и C₆H₄), 8.60 с (1H, HC=N), 9.98 с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 58.64; Н 3.77 N 2.60; Cl 14.72. *М* 465.8. C₂₃H₁₇NCl₂O₆. Вычислено, %: С 58.24; Н 3.61; N 2.95; Cl 14.95. *М* 474.3.

4-Бромацетилокси-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин

(Шш). Выход 90%, т.пл. 205-206°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2030-3650 (ОН), 3100, 3085, 3058, 3040, 3005 (CH_{Ar} и =CH), 2989, 2955, 2922, 2895, 2876, 2853, 2800 (CH_{Alk}), 1768, 1692 (C=O), 1627 (C=N), 1602, 1586, 1575, 1500, 1470, 1451, 1429, 1416, 1406, 1378 (Ar), 1315, 1280, 1257, 1219, 1197, 1185, 1171, 1151, 1113, 1029, 1008, 975 (C-O), 871, 846, 818, 794, 774, 761, 746, 733, 697, 684, 655, 616 (CH_{Ar}), 543 (C-Br). УФ спектр, λ_{max} . (ε): 207 (25000), 221 (19000), 280 (24000), 295 (24000), 315 (15000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.89 с (3H, CH₃O), 4.40 с (2H, CH₂), 6.40-8.12 м (7H, C₆H₃ и C₆H₄), 8.54 с (1H, HC=N), 9.94 с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 52.29; Н 3.76; N 3.31; Br 19.96. *М* 387.0. C₁₇H₁₄NBrO₅. Вычислено, %: С 52.06; Н 3.60; N 3.57; Br 20.37. *М* 392.2.

4-(4-Бромбензоилокси)-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин

(Шш). Выход 94%, т.пл. 267-268°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2000-3640 (ОН), 3090, 3065, 3044, 3010 (CH_{Ar} и =CH), 2960, 2934, 2920, 2900, 2870, 2852, 2824, 2795 (CH_{Alk}), 1731, 1670 (C=O), 1632 (C=N), 1604, 1586, 1524, 1504, 1486, 1465, 1424, 1410, 1401 (Ar), 1315, 1293, 1278, 1261, 1220, 1200, 1175, 1155, 1119, 1071, 1050, 1036, 1012, 970 (C-O), 897, 876, 847, 804, 777, 752, 730, 704, 681, 658, 637 (CH_{Ar}), 551 (C-Br). УФ спектр, λ_{max} . (ε): 206 (40000), 220 (28000), 257 (28000), 280 (24000), 295 (22000), 315 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.89 с (3H, CH₃O), 6.50-8.20 м (11H, C₆H₃ и 2C₆H₄), 8.61 с (1H, HC=N), 10.00 с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 58.37; Н 3.82; N 2.81; Br 17.14. *М* 442.9. C₂₂H₁₆NBrO₅. Вычислено, %: С 58.17; Н 3.55; N 3.08; Br 17.59. *М* 454.3.

4-(3-Нитробензоилокси)-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин (Шш). Выход 92%, т.пл. 256-257°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2030-3600 (ОН), 3105, 3075, 3050, 3035, 3000 (CH_{Ar} и =CH), 2985, 2975, 2930, 2885, 2850, 2830, 2800 (CH_{Alk}), 1749, 1679 (C=O), 1635 (C=N), 1610, 1594, 1570, 1508, 1481, 1458, 1415, 1380, 1320 (Ar), 1533, 1348 (NO₂), 1314, 1283, 1248, 1219, 1195, 1151, 1118, 1100, 1074, 1054, 1033, 1002, 973 (C-O), 872, 862, 815, 801, 770, 730, 713, 701, 655, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} . (ε): 205 (28000), 220 (44000), 260 (27000), 280 (24000), 295 (22000), 315 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.90 с (3H, CH₃O), 6.50-9.15 м (11H, C₆H₃ и 2C₆H₄), 8.63 с (1H, HC=N), 10.04 с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 63.08; Н 4.01; N 6.30. *М* 417.6. C₂₂H₁₆N₂O₇. Вычислено, %: С 62.86; Н 3.84; N 6.66. *М* 420.4.

4-Суцциноилокси-3-метоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин

(Шш). Выход 94%, т.пл. 255-256°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2030-3650 (ОН), 3071, 3000 (CH_{Ar} и =CH), 2970, 2924, 2837, 2851, 2795 (CH_{Alk}), 1760, 1681 (C=O), 1632 (C=N), 1599, 1586, 1507, 1468, 1450, 1419, 1370 (Ar), 1314, 1277, 1220, 1200, 1169, 1152, 1124, 1032, 1013, 968 (C-O), 874, 862, 835, 807, 775, 753, 745, 700, 671,

636, 610 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 206 (45000), 220 (35000), 280 (43000), 295 (43000), 315 (24000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 3.06 с [4H , $(\text{CH}_2)_2$], 3.88 с (6H , $2\text{CH}_3\text{O}$), 6.40-8.12 м (14H , $2\text{C}_6\text{H}_3$ и $2\text{C}_6\text{H}_4$), 8.53 с (2H , $2\text{HC}=\text{N}$), 9.94 с (2H , CO_2H). Найдено, %: С 65.57; Н 4.84; N 4.25. *M* 618.7. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{10}$. Вычислено, %: С 65.38; Н 4.52; N 4.49. *M* 624.6.

4-Гидрокси-3-этоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин (IVa).

Выход 90%, т.пл. 199-200°C (метанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1830-3550 (ОН), 3070, 3051, 3000 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2984, 2930, 2897, 2855, 2820, 2800 (CH_{Alk}), 1692 ($\text{C}=\text{O}$), 1628 ($\text{C}=\text{N}$), 1581, 1523, 1478, 1431, 1419, 1397, 1373 (Ar), 1315, 1294, 1245, 1218, 1168, 1121, 1045, 1018, 992, 976 ($\text{C}-\text{O}$), 863, 851, 830, 811, 770, 753, 701, 657, 612 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 206 (15000), 235 (10000), 295 (11000), 337 (13000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 1.30 т (3H , CH_3), 4.18 к (2H , CH_2), 6.52 уш. С (1H , ОН), 6.50-7.95 м (7H , C_6H_3 и C_6H_4), 8.50 с (1H , $\text{HC}=\text{N}$), 9.80 с (1H , CO_2H). Найдено, %: С 67.59; Н 5.43; N 4.70. *M* 280.7. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 67.36; Н 5.30; N 4.91. *M* 285.3.

4-Ацетилокси-3-этоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин (IVб).

Выход 90%, т.пл. 144-145°C (метанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2030-3600 (ОН), 3073, 3050, 3005 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2987, 2935, 2888, 2850, 2810 (CH_{Alk}), 1766, 1683 ($\text{C}=\text{O}$), 1629 ($\text{C}=\text{N}$), 1599, 1578, 1509, 1470, 1425, 1393, 1366 (Ar), 1316, 1288, 1267, 1218, 1194, 1164, 1115, 1040, 1011, 980 ($\text{C}-\text{O}$), 862, 837, 774, 763, 720, 700, 675, 640, 615 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (22000), 220 (19000), 280 (22000), 295 (21000), 315 (12000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 1.43 т (3H , CH_3), 2.30 с (3H , CH_3COO), 4.13 к (2H , CH_2), 6.40-8.12 м (7H , C_6H_3 и C_6H_4), 8.52 с (1H , $\text{HC}=\text{N}$), 9.93 с (1H , CO_2H). Найдено, %: С 66.32; Н 5.43; N 4.07. *M* 316.5. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_5$. Вычислено, %: С 66.05; Н 5.23; N 4.28. *M* 327.3.

4-Пропиониокси-3-этоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин

(IVв). Выход 93%, т.пл. 175-176°C (метанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2030-3650 (ОН), 3074, 3053, 3035, 3010 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2982, 2942, 2922, 2900, 2883, 2853, 2800 (CH_{Alk}), 1759, 2684 ($\text{C}=\text{O}$), 1629 ($\text{C}=\text{N}$), 1600, 1529, 1513, 1476, 1462, 1426, 1398, 1354 (Ar), 1314, 1290, 1270, 1223, 1165, 1144, 1113, 1078, 1041, 1011, 982 ($\text{C}-\text{O}$), 872, 849, 825, 804, 774, 762, 700, 666, 611 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (23000), 220 (20000), 280 (21000), 295 (20000), 315 (11000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 1.37 т (3H , CH_3), 1.42 т (3H , CH_3), 2.68 к (2H , CH_2), 4.15 к (2H , CH_2), 6.40-8.14 м (7H , C_6H_3 и C_6H_4), 8.53 с (1H , $\text{HC}=\text{N}$), 9.94 с (1H , CO_2H). Найдено, %: С 67.09; Н 5.87; N 3.84. *M* 330.6. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_5$. Вычислено, %: С 66.85; Н 5.61; N 4.10. *M* 341.4.

4-н-Бутирилокси-3-этоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин

(IVг). Выход 93%, т.пл. 168-169°C (метанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2030-3600 (ОН), 3070, 3050, 3020 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2980, 2970, 2933, 2900, 2875, 2850, 2830, 2800 (CH_{Alk}), 1758, 1685 ($\text{C}=\text{O}$), 1626 ($\text{C}=\text{N}$), 1601, 1581, 1514, 1428, 1395 (Ar), 1314, 1288, 1248, 1220, 1190, 1166, 1119, 1085, 1041, 1012, 975 ($\text{C}-\text{O}$), 869, 846, 808, 775, 763, 753, 696, 664, 613 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (22000), 220 (20000), 280

(22000), 295 (22000), 315 (12000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.04 т (3H, CH_3), 1.43 т (3H, CH_3), 1.64 м (2H, CH_2), 2.54 т (2H, CH_2), 4.14 к (2H, CH_2), 6.45-8.15 м (7H, C_6H_3 и C_6H_4), 8.52 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 9.94 с (1H, CO_2H). Найдено, %: C 67.92; H 6.13; N 3.80. M 350.4. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 67.59; H 5.96; N 3.94. M 355.4.

4-и-Бутироилокси-3-этоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин

(IVd). Выход 90%, т.пл. 191-192°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2020-3620 (ОН), 3075, 3060, 3020, 3000 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2980, 2930, 2880, 2850, 2830, 2800 (CH_{Alk}), 1755, 1685 ($\text{C}=\text{O}$), 1625 ($\text{C}=\text{N}$), 1600, 1586, 1572, 1508, 1469, 1425, 1394, 1367, 1352 (Ar), 1316, 1290, 1275, 1216, 1160, 1124, 1099, 1042, 1011, 975 ($\text{C}-\text{O}$), 867, 835, 820, 774, 755, 700, 660, 615 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ϵ): 206 (23000), 220 (21000), 280 (22000), 295 (23000), 315 (13000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.35 д [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1.44 т (3H, CH_3), 2.92 квинт. (1H, CH), 4.14 к (2H, CH_2), 6.45-8.15 м (7H, C_6H_3 и C_6H_4), 8.54 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 9.94 с (1H, CO_2H). Найдено, %: C 67.90; H 6.10; N 3.88. M 352.8. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 67.59; H 5.96; N 3.94. M 355.4.

4-и-Валероилокси-3-этоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин

(IVe). Выход 90%, т.пл. 156-157°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2030-3640 (ОН), 3085, 3070, 3030, 3005 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2965, 2935, 2875, 2855, 2830, 2800 (CH_{Alk}), 1763, 1682 ($\text{C}=\text{O}$), 1627 ($\text{C}=\text{N}$), 1600, 1587, 1572, 1505, 1427, 1392, 1370 (Ar), 1315, 1288, 1275, 1245, 1215, 1170, 1154, 1119, 1089, 1039, 975 ($\text{C}-\text{O}$), 870, 854, 830, 800, 775, 745, 730, 700, 655, 630, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ϵ): 205 (21000), 220 (22000), 280 (22000), 295 (23000), 315 (12000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.12 д [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1.42 т (3H, CH_3), 1.42-2.90 м (3H, CH и CH_2), 4.12 к (2H, CH_2), 6.45-8.20 м (7H, C_6H_3 и C_6H_4), 8.52 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 9.93 с (1H, CO_2H). Найдено, %: C 68.63; H 6.44; N 3.50. M 355.7. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 68.28; H 6.28; N 3.79. M 369.4.

4-Бензоилокси-3-этоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин (IVж).

Выход 93%, т.пл. 227-228°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2040-3670 (ОН), 3069, 3040, 3007 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2984, 2960, 2924, 2876, 2845, 2830, 2800 (CH_{Alk}), 1727, 1693 ($\text{C}=\text{O}$), 1632 ($\text{C}=\text{N}$), 1603, 1592, 1571, 1509, 1431, 1390, 1380 (Ar), 1317, 1295, 1278, 1261, 1222, 1195, 1161, 1125, 1081, 1064, 1051, 1026, 1015, 990 ($\text{C}-\text{O}$), 866, 850, 805, 790, 775, 755, 698, 684, 655, 640, 620 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ϵ): 208 (22000), 240 (22000), 280 (17000), 320 (11000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.26 т (3H, CH_3), 4.18 к (2H, CH_2), 6.48-8.15 м (12H, C_6H_3 , C_6H_4 и C_6H_5), 8.62 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 10.02 с (1H, CO_2H). Найдено, %: C 71.23; H 5.16; N 3.60. M 380.8. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 70.94; H 4.92; N 3.60. M 389.4.

4-(4-Метилбензоилокси)-3-этоксифенилметилеи-(4-карбоксифенил)амин

(IVз). Выход 94%, т.пл. 213-214°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2020-3700 (ОН), 3100, 3071, 3040, 3000 (CH_{Ar} и $=\text{CH}$), 2983, 2920, 2879, 2851, 2800 (CH_{Alk}), 1727, 1688 ($\text{C}=\text{O}$), 1631 ($\text{C}=\text{N}$), 1593, 1511, 1429, 1385 (Ar), 1318, 1276, 1270, 1227, 1202, 1182, 1163, 1128, 1079, 1043, 1020, 990 ($\text{C}-\text{O}$), 875, 850, 830, 805, 780, 755, 743, 700, 680, 665, 630, 625, 615 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ϵ): 208 (22000), 220 (25000), 253 (27000), 280 (19000), 320 (12000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.26 т (3H, CH_3), 2.48 с

(3H, CH₃), 4.19 к (2H, CH₂), 6.45-8.12 м (11H, C₆H₃ и 2C₆H₄), 8.63 с (1H, HC=N), 10.02 с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 71.68; Н 5.29 N 3.24. *М* 389.9. C₂₄H₂₁NO₅. Вычислено, %: С 71.45; Н 5.25; N 3.47. *М* 403.4.

4-(2-Хлорбензоилокси)-3-этоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин

(IVu). Выход 94%, т.пл. 198-199°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2020-3620 (ОН), 3100, 3080, 3070, 3040, 3010 (CH_{Ar} и =CH), 2990, 2989, 2920, 2870, 2800 (CH_{Alk}), 1753, 1675 (C=O), 1630 (C=N), 1597, 1588, 1575, 1503, 1470, 1423, 1400, 1340 (Ar), 1316, 1281, 1260, 1234, 1216, 1189, 1162, 1150, 1134, 1108, 1082, 1024, 963 (C-O), 875, 864, 825, 815, 790, 776, 749, 740, 704, 695, 681, 660, 640, 630, 615 (CH_{Ar}), 545 (C-Cl). УФ спектр, λ_{max} (ε): 208 (43000), 220 (25000), 258 (21000), 280 (22000), 295 (22000), 315 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.27 т (3H, CH₃), 4.19 к (2H, CH₂), 6.50-8.28 м (11H, C₆H₃ и 2C₆H₄), 8.64 с (1H, HC=N), 10.02 с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 65.35; Н 4.41; N 3.10; Cl 8.07. *М* 416.2. C₂₃H₁₈NClO₅. Вычислено, %: С 65.18; Н 4.28; N 3.30; Cl 8.36. *М* 423.9.

4-(4-Хлорбензоилокси)-3-этоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин

(IVk). Выход 93%, т.пл. 227-228°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2000-3630 (ОН), 3100, 3090, 3073, 3055, 3020, 3003 (CH_{Ar} и =CH), 2983, 2934, 2900, 2870, 2854, 2800 (CH_{Alk}), 1736, 1693 (C=O), 1630 (C=N), 1591, 1509, 1488, 1432, 1400, 1376 (Ar), 1320, 1283, 1259, 1225, 1205, 1175, 1162, 1123, 1090, 1071, 1042, 1013, 982 (C-O), 866, 847, 821, 795, 775, 748, 698, 678, 662, 616 (CH_{Ar}), 549 (C-Cl). УФ спектр, λ_{max} (ε): 205 (39000), 220 (27000), 255 (19000), 280 (22000), 295 (20000), 315 (13000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.28 т (3H, CH₃), 4.20 к (2H, CH₂), 6.42-8.28 м (11H, C₆H₃ и 2C₆H₄), 8.64 с (1H, HC=N), 10.04 с (1H, CO₂H). Найдено, %: С 65.38; Н 4.37; N 3.06; Cl 8.12. *М* 418.0. C₂₃H₁₈NClO₅. Вычислено, %: С 65.18; Н 4.28; N 3.30; Cl 8.36. *М* 423.9.

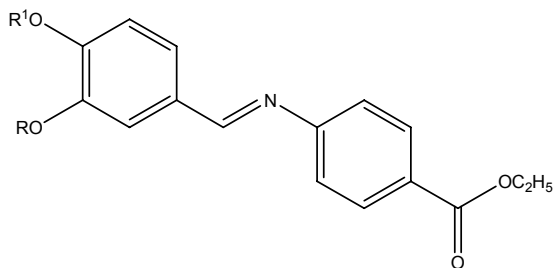
4-Суцциноилокси-3-этоксифенилметиле-(4-карбоксифенил)амин (IVl).

Выход 90%, т.пл. 247-248°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2020-3640 (ОН), 3071, 3005 (CH_{Ar} и =CH), 2979, 2926, 2872, 2855, 2800 (CH_{Alk}), 1765, 1683 (C=O), 1628 (C=N), 1600, 1588, 1504, 1475, 1431, 1394, 1374 (Ar), 1314, 1274, 1216, 1194, 1166, 1158, 1112, 1039, 1011, 970 (C-O), 864, 852, 840, 791, 773, 755, 728, 696, 672, 630, 613 (CH_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} (ε): 207 (44000), 220 (35000), 280 (42000), 295 (42000), 315 (23000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.25 т (3H, CH₃), 3.06 с [4H, (CH₂)₂], 4.19 к (2H, CH₂), 6.42-8.12 м (14H, 2C₆H₃ и 2C₆H₄), 8.52 с (2H, 2HC=N), 9.94 с (2H, CO₂H). Найдено, %: С 66.43; Н 5.08; N 4.20. *М* 640.3. C₃₆H₃₂N₂O₁₀. Вычислено, %: С 66.25; Н 4.94; N 4.29. *М* 652.7.

Более подробно материалы подглавы 3.13. изложены в работе [77].

3.14. Азометины – производные этилового эфира 4-аминобензойной кислоты

Этиловый эфир 4-аминобензойной кислоты (обезболивающий лекарственный препарат *анестезин*) может служить удобным и легкодоступным синтоном для получения на его основе азометинов, содержащих сложноэфирные группы.



R = Me; R¹ = H (I), C(O)Me (II), C(O)Et (III), C(O)Pr (IV), C(O)Pr-*i* (V), C(O)(CH₂)₆Me (VI), C(O)(CH₂)₈Me (VII), C(O)(CH₂)₁₁Me (VIII), C(O)(CH₂)₁₆Me (IX), C(O)CMe=CH₂ (X), C(O)(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇Me-*цис* (XI), C(O)CH₂C₆H₅ (XII), C(O)CH₂CHMeC₆H₅ (XIII), C(O)(CH₂)₂OC₆H₄Me-4 (XIV), C(O)C₆H₅ (XV), C(O)C₆H₄Me-4 (XVI), C(O)C₆H₄Cl-4 (XVII), C(O)C₆H₃Cl₂-2,4 (XVIII), C(O)CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 (XIX), C(O)CH₂Br (XX), C(O)CHBrCHBrC₆H₅ (XXI), C(O)C₆H₄Br-4 (XXII), C(O)C₆H₄NO₂-3 (XXIII), 1/2 [(O)C(CH₂)₂C(O)] (XXIV); R = Et; R¹ = H (XXV), C(O)Me (XXVI), C(O)Et (XXVII), C(O)Pr (XXVIII), C(O)Pr-*i* (XXIX), C(O)CH₂CHMe₂ (XXX), C(O)C₆H₅ (XXXI), C(O)C₆H₄Me-4 (XXXII), C(O)C₆H₄Cl-2 (XXXIII), 1/2 [(O)C(CH₂)₂C(O)] (XXXIV).

Разработан препаративный метод синтеза ранее неизвестных ароматических азометинов, содержащих простые и сложноэфирные группы конденсацией ванилина, ванилаля и их сложных эфиров с этиловым эфиром 4-аминобензойной кислоты в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. Впервые получены ароматические азометины (основания Шиффа) (I-XXXIV) с препаративными выходами 90-94%. Реакция завершалась за 1.5-2 ч, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп.

Строение синтезированных азометинов (I-XXXIV) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, спектров ЯМР ¹H, ИК- и УФ-спектров (Таблицы 23 и 24.). Согласно данным ЯМР ¹H-спектроскопии, полученные азометины являются индивидуальными *E*-изомерами, чистота этих соединений составляет 98±1%.

В ИК спектрах азометинов (I-XXXIV) присутствуют полосы поглощения (CH_{Ar}) в области 3005-3090, 870-620; (CH_{Alk}) – 2990-2800; (C=O) – 1770-1700; (C=N) – 1630-1624, (Ar) – 1600-1317, (C-O) – 1295-1100 см⁻¹. В ИК спектре

соединения (XXXIII) наличие группы (NO_2) подтверждается характеристичными полосами поглощения при 1533 и 1347 см^{-1} .

В УФ спектрах азометинов (I-IX, XXV-XXX) наблюдаются следующие максимумы поглощения [λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)]: 205 ± 1 (22 ± 1), 220 ± 1 (19 ± 1), 280 ± 1 (21 ± 1), 295 ± 1 (20 ± 1), 314 ± 1 (14 ± 1). Присутствие соответствующих заместителей в сложнэфирных группах азометинов (X-XXIV, XXXI-XXXIV) подтверждается сравнением их УФ спектров со спектрами исходных соединений.

В ЯМР ^1H спектрах азометинов (I-XXXIV) сигналы протонов (EtOCO) проявляются в виде триплета в области 1.20-1.60 м.д. (Me) и квартета – 4.20-4.50 м.д. (CH_2). В спектрах соединений (I-XXIV) (MeO) проявляются в виде синглета в диапазоне 3.96-3.92 м.д., в спектрах соединений (XXV-XXXIV) сигналы протонов (EtO) проявляются в виде триплета в диапазоне 1.40-1.70 (Me) и квартета – 4.00-4.50 м.д. (CH_2). Сигналы ароматических протонов азометинов (I-XXXIV) располагаются в области 6.90-9.20, протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглетов в области 8.30-8.40 м.д., что характерно для (*E*)-изомеров азометинов. В ЯМР ^1H спектрах ацетатов (II, XXVI) сигналы протонов (MeCO_2) располагаются в виде синглетов в области 2.34-2.35 м.д. В ЯМР ^1H спектрах азометинов (III-XXIV, XXVII-XXXIV) присутствуют соответствующие сигналы протонов, однозначно подтверждающие наличие в этих соединениях соответствующих сложнэфирных групп [1-7].

Таблица 23.

Свойства азометинов на основе анестезина (I-XXXIV).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			C	H	N
I	90	137-138	68.37	5.93	4.45
II	92	121-122	67.10	5.83	3.87
III	90	70-71	67.83	6.14	3.76
IV	90	68-69	68.45	6.43	3.60
V	90	75-76	68.53	6.40	3.63
VI	92	48-49	70.84	7.48	2.92
VII	93	48-49	71.73	7.94	2.86
VIII	91	47-48	73.02	8.34	2.60
IX	90	62-63	74.67	9.11	2.09
X	94	72-73	68.90	5.84	3.53
XI	90	44-45	74.82	9.00	2.12
XII	91	92-93	72.15	5.61	3.11

XIII	90	60-61	73.03	6.20	2.93
XIV	93	131-132	70.44	6.03	2.85
XV	92	122-123	71.66	5.42	3.18
XVI	90	143-144	72.20	5.66	3.14
XVII ^{a)}	91	163-164	66.07	4.73	2.94
XVIII ^{b)}	90	143-144	61.32	4.15	2.73
XIX ⁿ⁾	93	83-84	60.10	4.43	2.65
XX ^{r)}	92	47-48	54.62	4.45	3.03
XXI ⁿ⁾	90	66-67	53.21	4.10	2.09
XXII ^{e)}	94	157-158	60.08	4.22	2.67
XXIII	90	138-139	64.56	4.63	5.95
XXIV	90	147-148	67.18	5.38	3.92
XXV	91	110-111	69.35	6.18	4.22
XXVI	90	74-75	67.82	6.09	3.81
XXVII	90	71-72	68.58	6.47	3.60
XXVIII	92	55-56	69.17	6.63	3.46
XXIX	90	56-57	69.10	6.74	3.51
XXX	93	48-49	69.69	6.93	3.28
XXXI	92	131-132	72.14	5.67	3.09
XXXII	90	102-103	72.54	6.01	2.99
XXXIII ^{ж)}	94	103-104	66.58	5.08	2.87
XXXIV	94	173-174	67.93	5.70	3.86

Продолжение таблицы 23.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
I	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	68.22	5.72	4.68	292.2	299.3
II	C ₁₉ H ₁₉ NO ₅	66.85	5.61	4.10	329.8	341.4
III	C ₂₀ H ₂₁ NO ₅	67.59	5.96	3.94	343.3	355.4
IV	C ₂₁ H ₂₃ NO ₅	68.28	6.28	3.79	354.0	369.4
V	C ₂₁ H ₂₃ NO ₅	68.28	6.28	3.79	356.7	369.4
VI	C ₂₅ H ₃₁ NO ₅	70.57	7.34	3.29	408.5	425.5
VII	C ₂₇ H ₃₅ NO ₅	71.50	7.78	3.09	441.7	453.6
VIII	C ₃₀ H ₄₁ NO ₅	72.70	8.34	2.83	483.0	495.7
IX	C ₃₅ H ₅₁ NO ₅	74.30	9.09	2.48	544.4	565.8
X	C ₂₁ H ₂₁ NO ₅	68.65	5.76	3.81	352.6	367.4
XI	C ₃₅ H ₄₉ NO ₅	74.57	8.76	2.48	540.9	563.8
XII	C ₂₅ H ₂₃ NO ₅	71.93	5.55	3.36	404.8	417.5
XIII	C ₂₇ H ₂₇ NO ₅	72.79	6.11	3.14	439.1	445.5

XIV	C ₂₇ H ₂₇ NO ₆	70.27	5.90	3.03	350.5	461.5
XV	C ₂₄ H ₂₁ NO ₅	71.45	5.25	3.47	391.2	403.4
XVI	C ₂₅ H ₂₃ NO ₅	71.93	5.55	3.36	410.2	417.5
XVII ^{а)}	C ₂₄ H ₂₀ NCIO ₅	65.83	4.60	3.20	428.7	437.9
XVIII ^{б)}	C ₂₄ H ₁₉ NCI ₂ O ₅	61.03	4.05	2.97	462.4	472.3
XIX ^{в)}	C ₂₅ H ₂₁ NCI ₂ O ₆	59.77	4.21	2.79	490.7	502.3
XX ^{г)}	C ₁₉ H ₁₈ NBrO ₅	54.30	4.32	3.33	407.7	420.3
XXI ^{а)}	C ₂₆ H ₂₃ NBr ₂ O ₅	52.99	3.93	2.38	571.1	589.3
XXII ^{е)}	C ₂₄ H ₂₀ NBrO ₅	59.76	4.18	2.90	473.6	482.3
XXIII	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₇	64.28	4.50	6.25	430.4	448.4
XXIV	C ₃₈ H ₃₆ N ₂ O ₁₀	67.05	5.33	4.12	661.1	680.7
XXV	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	69.00	6.11	4.47	302.3	313.4
XXVI	C ₂₀ H ₂₁ NO ₅	67.59	5.96	3.94	343.5	355.4
XXVII	C ₂₁ H ₂₃ NO ₅	68.28	6.28	3.79	359.0	369.4
XXVIII	C ₂₂ H ₂₅ NO ₅	68.91	6.57	3.65	368.9	383.4
XXIX	C ₂₂ H ₂₅ NO ₅	68.91	6.57	3.65	371.8	383.4
XXX	C ₂₃ H ₂₇ NO ₅	69.50	6.85	3.52	383.6	397.5
XXXI	C ₂₅ H ₂₃ NO ₅	71.93	5.55	3.36	405.2	417.5
XXXII	C ₂₆ H ₂₅ NO ₅	72.37	5.84	3.25	420.0	431.5
XXXIII ^{ж)}	C ₂₅ H ₂₂ NCIO ₅	66.45	4.91	3.10	437.2	451.9
XXXIV	C ₄₀ H ₄₀ N ₂ O ₁₀	67.79	5.69	3.95	683.7	708.8

Примечание. ^{а)} Найдено, %: Cl 7.80; вычислено, %: Cl 8.10. ^{б)} Найдено, %: Cl 14.76; вычислено, %: Cl 15.01. ^{в)} Найдено, %: Cl 13.79; вычислено, %: Cl 14.11. ^{г)} Найдено, %: Br 18.74; вычислено, %: Br 19.01. ^{а)} Найдено, %: Br 26.83; вычислено, %: Br 27.12. ^{е)} Найдено, %: Br 16.12; вычислено, %: Br 16.57. ^{ж)} Найдено, %: Cl 7.56; вычислено, %: Cl 7.85.

Таблица 24.

Данные ИК, УФ, и ЯМР¹ Н спектров азометиннов на основе анестезина (I-XXXIV).

№	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м, д.	ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} , нм (ε 10 ⁻³)
I	1.40 т (3H, Me), 3.95 с (3H, MeO), 4.38 к (2H, CH ₂), 6.10 уш. с (1H, OH), 6.90-8.15 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.32 с (1H, HC=N)	3480 (OH); 3090, 3080, 3060, 3040, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2990, 2965, 2940, 2905, 2875, 2845, 2830 (CH _{Alk}); 1707 (C=O); 1626 (C=N); 1583, 1515, 1465, 1452, 1428, 1390, 1363, 1308 (Ar); 1279, 1207, 1170, 1156, 1119, 1108, 1030,	206 (17), 235 (10), 295 (11), 334 (15)

		1018 (C-O); 868, 854, 823, 803, 771, 745, 720, 698, 663, 630, 613 (CH _{Ar})	
II	1.44 т (3H, Me), 2.35 с (3H, MeCOO), 3.94 с (3H, MeO), 4.42 к (2H, CH ₂), 7.10-8.18 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	3080, 3050, 3040, 3025, 3000 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2960, 2940, 2935, 2905, 2885, 2850, 2830 (CH _{Alk}); 1749, 1711 (C=O); 1633 (C=N); 1595, 1510, 1466, 1452, 1416, 1366, 1310 (Ar); 1286, 1232, 1192, 1172, 1153, 1123, 1109, 1033 (C-O); 870, 862, 830, 796, 778, 748, 720, 702, 680, 640, 620, 600 (CH _{Ar})	205 (22), 220 (19), 280 (21), 295 (21), 314 (14)
III	1.28 т (3H, Me), 1.44 т (3H, Me), 2.56 к (2H, CH ₂), 3.94 с (3H, MeO), 4.40 к (2H, CH ₂), 7.08-8.16 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	3090, 3080, 3062, 3040, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2983, 2946, 2930, 2910, 2881, 2847 (CH _{Alk}); 1764, 1701 (C=O); 1629 (C=N); 1603, 1582, 1513, 1480, 1461, 1417, 1390, 1356, 1317 (Ar); 1279, 1215, 1203, 1147, 1113, 1100, 1085, 1035 (C-O); 890, 873, 854, 827, 806, 775, 764, 697, 680, 640, 611 (CH _{Ar})	204 (22), 221 (20), 280 (21), 295 (20), 314 (15)
IV	1.04 т (3H, Me), 1.44 т (3H, Me), 1.64 м (2H, CH ₂), 2.54 т (2H, CH ₂), 3.93 с (3H, MeO), 4.42 к (2H, CH ₂), 7.08-8.15 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3040, 1012 (=CH и CH _{Ar}); 3000, 2967, 2935, 2910, 2880, 2840 (CH _{Alk}); 1762, 1702 (C=O); 1630 (C=N); 1601, 1584, 1512, 1480, 1460, 1415, 1370, 1360, 1317 (Ar); 1290, 1278, 1240, 1220, 1152, 1130, 1115, 1103,	205 (22), 220 (19), 288 (21), 314 (14)

		1080, 1036 (C-O); 873, 850, 840, 800, 780, 770, 697, 675, 630, 614 (CH _{Ar})	
V	1.36 д (6H, Me ₂ C), 1.45 т (3H, Me), 2.92 квинтет (1H, CH), 3.93 с (3H, MeO), 4.42 к (2H, CH ₂), 7.10-8.16 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3090, 3061, 3040, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2941, 2912, 2878, 2848 (CH _{Alk}); 1758, 1703 (C=O); 1630 (C=N); 1601, 1584, 1512, 1470, 1456, 1419, 1385, 1370, 1354, 1319 (Ar); 1290, 1278, 1215, 1200, 1179, 1770, 1157, 1125, 1103, 1037 (C-O); 870, 855, 812, 775, 764, 740, 696, 670, 660 (CH _{Ar})	204 (21), 220 (19), 287 (20), 315 (14)
VI	0.93 т (3H, Me), 1.35 м [8H, (CH ₂) ₄], 1.43 т (3H, Me), 1.80 м (2H, CH ₂), 2.58 м (2H, CH ₂), 3.93 с (3H, MeO), 4.42 к (2H, CH ₂), 7.06-8.18 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3040, 3012 (=CH и CH _{Ar}); 2990, 2980, 2955, 2925, 2910, 2875, 2850 (CH _{Alk}); 1765, 1704 (C=O); 1630 (C=N); 1600, 1583, 1514, 1470, 1416, 1382, 1369, 1350, 1317 (Ar); 1293, 1280, 1222, 1200, 1162, 1136, 1116, 1035 (C-O); 874, 853, 830, 774, 764, 715, 700, 670, 630, 612 (CH _{Ar})	205 (23), 220 (19), 288 (22), 314 (13)
VII	0.91 т (3H, Me), 1.20-1.55 м [15H, Me и (CH ₂) ₆], 1.84 т (2H, CH ₂), 2.64 т (2H, CH ₂), 3.92 с (3H, MeO), 4.40 к (2H, CH ₂), 7.04-8.18 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3055, 3014 (=CH и CH _{Ar}); 2990, 2976, 2948, 2913, 2869, 2850 (CH _{Alk}); 1766, 1704 (C=O); 1631 (C=N); 1600, 1583, 1514, 1480, 1471, 1457, 1416, 1381, 1370, 1356, 1317 (Ar); 1293, 1280, 1219, 1200, 1162, 1135, 1117, 1073, 1035 (C-O);	205 (22), 220 (20), 287 (22), 315 (15)

		874, 853, 835, 774, 764, 740, 715, 700, 670, 635, 613 (CH _{Ar})	
VIII	0.90 т (3H, Me), 1.18-1.60 м [21H, Me и (CH ₂) ₉], 1.78 м (2H, CH ₂), 2.64 т (2H, CH ₂), 3.92 с (3H, MeO), 4.40 к (2H, CH ₂), 7.04-8.20 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3060, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2997, 2953, 2915, 2870, 2849 (CH _{Alk}); 1764, 1704 (C=O); 1629 (C=N); 1600, 1583, 1513, 1469, 1417, 1381, 1367, 1316 (Ar); 1293, 1279, 1230, 1220, 1198, 1161, 1138, 1125, 1114, 1034 (C-O); 873, 853, 840, 775, 763, 720, 698, 660, 635, 612 (CH _{Ar})	205 (22), 220 (20), 288 (22), 315 (14)
IX	0.90 т (3H, Me), 1.14-2.10 м [33H, Me и (CH ₂) ₁₅], 2.68 т (2H, CH ₂), 3.92 с (3H, MeO), 4.38 к (2H, CH ₂), 7.00-8.20 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3040, 3020 (=CH и CH _{Ar}); 3000, 2960, 2916, 2850 (CH _{Alk}); 1764, 1704 (C=O); 1630 (C=N); 1601, 1584, 1514, 1471, 1417, 1380, 1368, 1317 (Ar); 1295, 1280, 1219, 1199, 1160, 1138, 1115, 1100, 1035 (C-O); 880, 860, 840, 775, 765, 720, 699, 675, 635, 615 (CH _{Ar})	204 (21), 221 (18), 280 (20), 295 (20), 315 (11)
X	1.44 т (3H, Me), 2.11 с (3H, Me), 3.93 с (3H, MeO), 4.42 к (2H, CH ₂), 5.82 с (1H, =CH), 6.40 с (1H, =CH), 7.06-8.10 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3050, 3014 (=CH и CH _{Ar}); 2995, 2980, 2955, 2928, 2907, 2880, 2845 (CH _{Alk}); 1736, 1703 (C=O); 1680 (C=C); 1630 (C=N); 1601, 1585, 1513, 1480, 1461, 1445, 1418, 1365, 1315 (Ar); 1295, 1276, 1217, 1200, 1158, 1125, 1113, 1100, 1033, 947 (C-O); 881, 872, 850,	206 (27), 220 (23), 278 (22), 294 (22), 315 (14)

		820, 810, 775, 764, 720, 798, 665, 640, 630, 615, 603 (=CH и CH _{Ar})	
XI	0.90 т (3H, Me), 1.42 т (3H, Me), 1.10-2.22 м [26H, (CH ₂) ₆ и (CH ₂) ₇], 2.60 т (2H, CH ₂), 3.92 с (3H, MeO), 4.40 к (2H, CH ₂), 5.40 т [2H, 2(=CH), 7.02-8.18 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)]	3080, 3050, 3003 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2925, 2854 (CH _{Alk}); 1765, 1704 (C=O); 1630 (C=N); 1602, 1507, 1465, 1418, 1369, 1308 (Ar); 1274, 1219, 1198, 1171, 1151, 1112, 1034, 975 (C-O); 880, 860, 840, 800, 780, 750, 740, 725, 700, 670, 640, 615 (=CH и CH _{Ar})	205 (25), 220 (22), 278 (23), 295 (21), 315 (13)
XII	1.42 т (3H, Me), 3.87 с (2H, CH ₂), 3.93 с (3H, MeO), 4.43 к (2H, CH ₂), 6.95-8.20 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.37 с (1H, HC=N)	3092, 3070, 3025, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2985, 2957, 2924, 2900, 2872, 2853 (CH _{Alk}); 1766, 1706 (C=O); 1629 (C=N); 1600, 1583, 1512, 1456, 1417, 1390, 1370, 1345, 1318 (Ar); 1277, 1215, 1159, 1120, 1032, 960 (C-O); 880, 850, 830, 780, 770, 755, 730, 695, 660, 645, 615 (CH _{Ar})	206 (31), 220 (22), 280 (21), 296 (22), 315 (12)
XIII	1.42 т (3H, Me), 1.45 д (3H, Me), 2.90 д (2H, CH ₂), 3.42 к (1H, CH), 3.92 с (3H, MeO), 4.43 к (2H, CH ₂), 6.90-8.15 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.38 с (1H, HC=N)	3085, 3062, 3027, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2964, 2935, 2906, 2875, 2831 (CH _{Alk}); 1757, 1709 (C=O); 1629 (C=N); 1604, 1508, 1461, 1453, 1414, 1367, 1309 (Ar); 1275, 1197, 1171, 1152, 1119, 1102, 1085, 1056, 1034, 1018, 992 (C-O); 868, 842, 773, 760, 701, 760, 740, 617 (CH _{Ar})	207 (30), 220 (22), 280 (20), 296 (22), 314 (11)
XIV	1.42 т (3H, Me), 2.33 с	3080, 3070, 3035, 3008	206 (30),

	(3H, Me), 3.12 т (2H, CH ₂), 3.90 с (3H, MeO), 3.90-4.60 м (4H, 2CH ₂ O), 6.80-8.15 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	(=CH и CH _{Ar}); 2990, 2965, 2940, 2920, 2890, 2855, 2830 (CH _{Alk}); 1751, 1721 (C=O); 1632 (C=N); 1592, 1512, 1481, 1463, 1417, 1393, 1367, 1308 (Ar); 1274, 1243, 1222, 1197, 1166, 1150, 1115, 1097, 1045, 1031, 968 (C-O); 875, 860, 830, 820, 805, 774, 747, 740, 702, 665, 650, 630, 615 (CH _{Ar})	220 (25), 280 (23), 295 (20), 315 (12)
XV	1.42 т (3H, Me), 3.96 с (3H, MeO), 4.44 к (2H, CH ₂), 7.10-8.25 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.42 с (1H, HC=N)	3080, 3060, 3050, 3013 (=CH и CH _{Ar}); 2995, 2980, 2975, 2940, 2907, 2875, 2845 (CH _{Alk}); 1755, 1702 (C=O); 1632 (C=N); 1601, 1584, 1511, 1480, 1470, 1465, 1450, 1430, 1418, 1370, 1320 (Ar); 1295, 1277, 1260, 1245, 1230, 1195, 1156, 1113, 1093, 1035 (C-O); 872, 860, 850, 820, 807, 780, 765, 744, 730, 710, 700, 640, 615 (CH _{Ar})	208 (22), 242 (24), 280 (16), 318 (15)
XVI	1.42 т (3H, Me), 2.45 с (3H, Me), 3.95 с (3H, MeO), 4.43 к (2H, CH ₂), 7.10-8.22 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.42 с (1H, HC=N)	3085, 3065, 3040, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2990, 2980, 2930, 2915, 2880, 2860, 2840 (CH _{Alk}); 1727, 1720 (C=O); 1630 (C=N); 1607, 1591, 1511, 1459, 1417, 1374, 1360, 1312 (Ar); 1278, 1219, 1200, 1171, 1152, 1126, 1104, 1082, 1035, 1020, 986 (C-O); 869, 860, 855, 840, 820, 805, 773, 742, 702, 687, 660,	210 (23), 220 (24), 254 (29), 280 (18), 320 (13)

		640, 620, 610 (CH _{Ar})	
XVII	1.44 т (3H, Me), 3.97 с (3H, MeO), 4.45 к (2H, CH ₂), 7.00-8.25 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.46 с (1H, HC=N)	3090, 3080, 3065, 3040, 3006 (=CH и CH _{Ar}); 2984, 2972, 2933, 2885, 2852, 2830 (CH _{Alk}); 1729 (C=O); 1630 (C=N); 1590, 1510, 1488, 1460, 1416, 1402, 1374, 1365, 1307 (Ar); 1280, 1218, 1199, 1169, 1152, 1125, 1103, 1093, 1079, 1035, 1014, 984 (C-O); 869, 861, 847, 808, 772, 750, 740, 710, 700, 680, 660, 630, 619 (CH _{Ar}); 528 (C-Cl)	206 (40), 220 (27), 254 (17), 280 (22), 295 (20), 315 (12)
XVIII	1.44 т (3H, Me), 3.98 с (3H, MeO), 4.45 к (2H, CH ₂), 7.00-8.45 м (10H, 2C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.46 с (1H, HC=N)	3090, 3065, 3030, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2990, 2977, 2935, 2910, 2875, 2845, 2830 (CH _{Alk}); 1720 (C=O); 1633 (C=N); 1591, 1540, 1509, 1460, 1450, 1442, 1412, 1378, 1306 (Ar); 1280, 1243, 1220, 1199, 1170, 1155, 1144, 1126, 1103, 1035, 980 (C-O); 885, 870, 860, 840, 805, 790, 775, 765, 750, 700, 675, 660, 635, 620 (CH _{Ar}); 535, 555 (C-Cl)	211 (46), 220 (30), 258 (23), 280 (20), 296 (21), 308 (12)
XIX	1.43 т (3H, Me), 3.96 с (3H, MeO), 4.44 к (2H, CH ₂), 4.98 с (2H, CH ₂), 7.00-8.10 м (10H, 2C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.40 с (1H, HC=N)	3100, 3090, 3080, 3062, 3040, 3017 (=CH и CH _{Ar}); 3000, 2990, 2955, 2940, 2910, 2870, 2835, 2820 (CH _{Alk}); 1773, 1713 (C=O); 1632 (C=N); 1601, 1591, 1509, 1481, 1462, 1440, 1429, 1414, 1395, 1360, 1345, 1307 (Ar); 1275,	205 (41), 220 (24), 280 (23), 295 (20), 315 (11)

		1220, 1198, 1174, 1150, 1119, 1105, 1083, 1047, 1033, 1000, 945 (C-O); 865, 859, 840, 806, 780, 765, 750, 725, 704, 670, 643, 625, 605 (CH _{Ar}); 560, 527 (C-Cl)	
XX	1.44 т (3H, Me), 3.94 с (3H, MeO), 4.39 с (2H, CH ₂), 4.42 к (2H, CH ₂), 7.10-8.14 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3080, 3060, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2924, 2853 (CH _{Alk}); 1712, 1685 (C=O); 1630 (C=N); 1602, 1515, 1465, 1450, 1433, 1403, 1369, 1312 (Ar); 1284, 1214, 1175, 1157, 1125, 1110, 1028, 970 (C-O); 870, 860, 820, 772, 740, 730, 695, 665, 640, 620 (CH _{Ar}); 560 (C-Br)	207 (25), 220 (20), 280 (23), 295 (24), 315 (14)
XXI	1.43 т (3H, Me), 2.24 д (1H, CH), 3.92 с (3H, Me), 4.43 к (2H, CH ₂), 4.90-5.70 м (1H, CH), 6.92-8.10 м (12H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.40 с (1H, =CH)	3090, 3070, 3040, 3003 (=CH и CH _{Ar}); 2979, 2938, 2906, 2880, 2831 (CH _{Alk}); 1739, 1704 (C=O); 1632 (C=N); 1604, 1506, 1464, 1449, 1418, 1390, 1367, 1309 (Ar); 1275, 1240, 1220, 1194, 1180, 1152, 1120, 1077, 1045, 1031, 971 (C-O); 863, 840, 804, 765, 733, 694, 630, 610, 606 (CH _{Ar}); 514 (C-Br)	206 (31), 220 (22), 280 (21), 296 (22), 315 (13)
XXII	1.44 т (3H, Me), 3.98 с (3H, MeO), 4.46 к (2H, CH ₂), 7.00-8.20 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.47 с (1H, HC=N)	3085, 3070, 3060, 3040, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2990, 2970, 2928, 2875, 2840, 2825 (CH _{Alk}); 1728 (C=O); 1632 (C=N); 1590, 1510, 1485, 1460, 1415, 1400,	207 (40), 221 (29), 258 (27), 280 (25), 295 (22), 315 (11)

		1377, 1310 (Ar); 1274, 1220, 1198, 1170, 1152, 1124, 1115, 1102, 1078, 1070, 1035, 1012, 980 (C-O); 874, 870, 840, 805, 780, 747, 730, 700, 680, 660, 630, 620 (CH _{Ar}); 540 (C-Br)	
XXIII	1.44 т (3H, Me), 3.98 с (3H, MeO), 4.45 к (2H, CH ₂), 7.04-9.12 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.48 с (1H, HC=N)	3090, 3080, 3065, 3035, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2940, 2880, 2840, 2820 (CH _{Alk}); 1742, 1717 (C=O); 1634 (C=N); 1612, 1592, 1506, 1480, 1467, 1445, 1417, 1355, 1315 (Ar); 1533, 1347 (NO ₂); 1291, 1278, 1255, 1220, 1199, 1152, 1125, 1109, 1097, 1062, 1032, 1002, 974 (C-O); 880, 860, 820, 810, 773, 750, 740, 715, 700, 655, 645, 615 (CH _{Ar})	202 (37), 220 (52), 262 (25), 300 (27)
XXIV	1.44 т (6H, 2Me), 3.08 с [4H, (CH ₂) ₂], 3.94 с (6H, 2MeO), 4.38 к (4H, 2CH ₂), 7.04-8.12 м (14H, 2C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.38 с (2H, 2HC=N)	3090, 3065, 3055, 3015 (=CH и CH _{Ar}); 2995, 2982, 2929, 2876, 2852 (CH _{Alk}); 1764, 1702 (C=O); 1629 (C=N); 1601, 1584, 1513, 1461, 1419, 1390, 1366, 1317 (Ar); 1277, 1231, 1220, 1199, 1158, 1119, 1034 (C-O); 880, 850, 840, 820, 775, 765, 750, 735, 691, 680, 640, 630, 615 (CH _{Ar})	205 (44), 220 (34), 280 (42), 294 (42), 314 (24)
XXV	1.05-1.45 м (6H, 2Me), 3.85-4.37 м (4H, 2CH ₂), 6.14 уш. с (1H, OH), 6.88-8.18 м (7H, C ₆ H ₃ и	3380 (OH); 3085, 3060, 3040, 3020 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2965, 2940, 2903, 2875, 2855, 2825	206 (14), 234 (11), 294 (10), 335 (13)

	C ₆ H ₄), 8.32 с (1H, HC=N)	(CH _{Alk}); 1706 (C=O); 1626 (C=N); 1584, 1516, 1470, 1440, 1395, 1368, 1307 (Ar); 1278, 1240, 1163, 1122, 1102, 1044, 1021 (C-O); 880, 863, 850, 805, 780, 770, 740, 730, 699, 660, 630, 610 (CH _{Ar})	
XXVI	1.07-1.47 м (6H, 2Me), 2.35 с (3H, MeCOO), 3.90-4.38 м (4H, 2CH ₂), 7.12-8.17 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3090, 3065, 3040, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2990, 2940, 2905, 2880, 2855 (CH _{Alk}); 1770, 1704 (C=O); 1628 (C=N); 1601, 1585, 1513, 1477, 1442, 1426, 1399, 1367, 1315 (Ar); 1276, 1215, 1197, 1162, 1116, 1043, 1013, 980 (C-O); 871, 854, 840, 770, 760, 740, 730, 699, 680, 660, 640, 630, 616, 602 (CH _{Ar})	205 (21), 221 (20), 280 (21), 294 (20), 315 (12)
XXVII	1.05-1.58 м (9H, 3Me), 2.68 к (2H, CH ₂), 3.90-4.40 м (4H, 2CH ₂), 7.10-8.16 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	3080, 3060, 3047, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2941, 2905, 2885, 2855, 2825 (CH _{Alk}); 1767, 1701 (C=O); 1628 (C=N); 1603, 1587, 1511, 1504, 1476, 1462, 1435, 1393, 1366, 1372, 1311 (Ar); 1276, 1220, 1171, 1143, 1117, 1070, 1042, 976 (C-O); 888, 871, 854, 828, 804, 772, 746, 730, 699, 675, 638, 612 (CH _{Ar})	205 (22), 221 (20), 280 (21), 295 (21), 315 (12)
XXVIII	0.88-1.80 м (11H, CH ₂ и 3Me), 2.55 к (2H, CH ₂), 3.90-4.40 м (4H, 2CH ₂), 7.08-8.16 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H,	3090, 3070, 3058, 3040, 3009 (=CH и CH _{Ar}); 2987, 2970, 2960, 2927, 2908, 2880, 2850 (CH _{Alk}); 1763, 1704	204 (23), 222 (20), 280 (22), 295 (21), 315 (11)

	HC=N)	(C=O); 1627 (C=N); 1602, 1584, 1513, 1475, 1444, 1425, 1400, 1368, 1330, 1315 (Ar); 1278, 1219, 1168, 1143, 1119, 1045, 1035 (C-O); 880, 871, 852, 835, 769, 750, 700, 660, 635, 612 (CH _{Ar})	
XXIX	1.35 д (6H, Me ₂ C), 1.06- 1.48 м (6H, 2Me), 2.94 квинтет (1H, CH), 3.90- 4.40 м (4H, 2CH ₂), 7.10- 8.14 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3080, 3055, 3015 (=CH и CH _{Ar}); 2979, 2936, 2904, 2877, 2830 (CH _{Alk}); 1761, 1704 (C=O); 1629 (C=N); 1603, 1512, 1509, 1469, 1445, 1433, 1392, 1367, 1310 (Ar); 1280, 1219, 1200, 1172, 1160, 1120, 1109, 1043, 1023, 978 (C-O); 866, 845, 815, 773, 760, 745, 702, 665, 640, 616 (CH _{Ar})	206 (22), 220 (21), 280 (22), 295 (23), 315 (12)
XXX	1.12 д (6H, Me ₂ C), 1.06- 2.88 м (9H, CH, CH ₂ и 2Me), 3.90-4.42 м (4H, 2CH ₂), 7.06-8.12 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	3080, 3060, 3015 (=CH и CH _{Ar}); 2978, 2962, 2936, 2904, 2874, 2825 (CH _{Alk}); 1760, 1704 (C=O); 1629 (C=N); 1604, 1508, 1485, 1466, 1440, 1432, 1392, 1367, 1310 (Ar); 1275, 1219, 1172, 1158, 1119, 1100, 1043, 1024, 972 (C-O); 880, 865, 844, 773, 701, 670, 635, 614 (CH _{Ar})	206 (23), 220 (21), 280 (22), 295 (23), 315 (11)
XXXI	1.20-1.55 м (6H, 2Me), 4.00-4.55 м (4H, 2CH ₂), 7.05-8.35 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.41 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3060, 3040, 3012 (=CH и CH _{Ar}); 2985, 2930, 2885, 2855 (CH _{Alk}); 1732, 1708 (C=O); 1630 (C=N); 1588, 1508, 1450, 1431, 1390, 1380, 1365, 1312	208 (22), 240 (25), 280 (17), 320 (13)

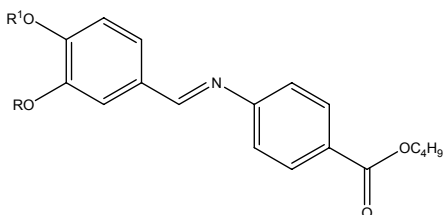
		(Ar); 1276, 1259, 1217, 1195, 1159, 1122, 1108, 1100, 1085, 1062, 1045, 1023 (C-O); 888, 870, 820, 785, 765, 735, 702, 685, 660, 640, 620 (CH _{Ar})	
XXXII	1.20-1.52 м (6H, 2Me), 2.46 с (3H, Me), 4.02-4.56 м (4H, 2CH ₂), 7.00-8.18 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.41 с (1H, HC=N)	3090, 3080, 3055, 3040, 3007 (=CH и CH _{Ar}); 2995, 2987, 2930, 2900, 2885, 2855, 2835 (CH _{Alk}); 1732, 1700 (C=O); 1631 (C=N); 1610, 1600, 1591, 1511, 1480, 1430, 1400, 1380, 1315 (Ar); 1290, 1270, 1220, 1195, 1178, 1160, 1115, 1065, 1039, 1015, 975 (C-O); 880, 840, 830, 810, 790, 780, 746, 705, 690, 660, 650, 640, 625, 610 (CH _{Ar})	207 (22), 220 (24), 254 (27), 280 (19), 320 (11)
XXXIII	1.24-1.56 м (6H, 2Me), 4.10-4.60 м (4H, 2CH ₂), 6.50-8.22 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.47 с (1H, HC=N)	3090, 3080, 3065, 3035, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2940, 2880, 2840, 2820 (CH _{Alk}); 1742, 1717 (C=O); 1634 (C=N); 1612, 1592, 1506, 1480, 1467, 1445, 1417, 1355, 1315 (Ar); 1533, 1347 (NO ₂); 1291, 1278, 1255, 1220, 1199, 1152, 1125, 1109, 1097, 1062, 1032, 1002, 974 (C-O); 880, 860, 820, 810, 773, 750, 740, 715, 700, 655, 645, 615 (CH _{Ar})	208 (42), 220 (25), 260 (20), 280 (22), 294 (21), 315 (13)
XXXIV	1.10-1.50 м (12H, 4Me), 3.08 с [4H, (CH ₂) ₂], 3.95-4.50 м (8H, 4CH ₂),	3090, 3065, 3055, 3015 (=CH и CH _{Ar}); 2995, 2982, 2929, 28761419,	207 (43), 221 (35), 280 (43),

	7.05-8.15 м (14Н, 2С ₆ Н ₃ и 2С ₆ Н ₄), 8.38 с (2Н, 2НC=N)	1390, 1366, 1317 (Ar); 1277, 1231, 1220, 1199, 1158, 1119, 1034 (C-O); 880, 850, 840, 820, 775, 765, 750, 735, 691, 680, 640, 630, 615 (CH _{Ar})	295 (41), 315 (22)
--	---	--	--------------------

Более подробно материалы Главы 3.14. изложены в работе [78].

3.15. Азометины – производные *n*-бутилового эфира 4-аминобензойной кислоты

n-Бутиловый эфир 4-аминобензойной кислоты применяется для синтеза тиюиндигоидных и анилиновых красителей.



R = Me; R¹ = H (I), C(O)Me (II), C(O)Et (III), C(O)Pr (IV), C(O)Pr-*i* (V), C(O)(CH₂)₆Me (VI), C(O)(CH₂)₈Me (VII), C(O)(CH₂)₁₁Me (VIII), C(O)(CH₂)₁₆Me (IX), C(O)CMe=CH₂ (X), C(O)(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇Me-*цис* (XI), C(O)CH₂C₆H₅ (XII), C(O)CH₂CHMeC₆H₅ (XIII), C(O)(CH₂)₂OC₆H₄Me-4 (XIV), C(O)C₆H₅ (XV), C(O)C₆H₄Me-4 (XVI), C(O)C₆H₄Cl-4 (XVII), C(O)C₆H₃Cl₂-2,4 (XVIII), C(O)CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 (XIX), C(O)CH₂Br (XX), C(O)CHBrCBrC₆H₅ (XXI), C(O)C₆H₄Br-4 (XXII), C(O)C₆H₄NO₂-3 (XXIII), ½ [(O)C(CH₂)₂C(O)] (XXIV); R = Et; R¹ = H (XXV), C(O)Me (XXVI), C(O)Et (XXVII), C(O)Pr (XXVIII), C(O)Pr-*i* (XXIX), C(O)CH₂CHMe₂ (XXX), C(O)C₆H₅ (XXXI), C(O)C₆H₄Me-4 (XXXII), C(O)C₆H₄Cl-2 (XXXIII), ½ [(O)C(CH₂)₂C(O)] (XXXIV).

Разработан препаративный метод синтеза ранее неизвестных ароматических азометинов, содержащих простые и сложноэфирные группы конденсацией ванилина, ванилала и их сложных эфиров с *n*-бутиловым эфиром 4-аминобензойной кислоты в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. При этом получены ранее не описанные ароматические азометины (основания Шиффа) (I-XXXIV) с препаративными выходами 90-94%. Реакция завершалась за 1.5-2 ч, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп. Можно ожидать, что полученные соединения (I-XXXIV) окажутся перспективными для изучения их биологической, противоопухолевой и антимикробной активности.

Строение синтезированных азометинов (I-XXXIV) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, спектров ЯМР ^1H , ИК- и УФ-спектров (Таблицы 25 и 26.). Согласно данным ЯМР ^1H -спектроскопии, полученные азометины являются индивидуальными *E*-изомерами, чистота этих соединений составляет $98\pm 1\%$.

Таблица 25.

Свойства азометинов на основе *n*-бутилового эфира 4-аминобензойной кислоты (I-XXXIV).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			C	H	N
I	91	122-123	69.95	6.58	4.05
II	92	43-44	68.62	6.53	3.62
III	92	48-49	69.17	6.70	3.44
IV	92	44-45	69.74	6.91	3.31
V	92	43-44	69.70	6.87	3.22
VI	92	45-46	71.82	7.92	2.80
VII	92	50-51	72.58	8.33	2.72
VIII	93	41-42	73.54	8.83	2.46
IX	91	44-45	75.03	9.45	2.02
X	90	70-71	70.03	6.40	3.32
XI	90	35-36	75.34	8.43	1.89
XII	94	62-63	73.11	6.23	2.90
XIII	90	49-50	73.84	6.68	2.83
XIV	93	102-103	71.39	6.51	2.80
XV	90	97-98	72.58	6.13	3.04
XVI	90	110-111	73.15	6.20	2.92
XVII ^{a)}	90	108-109	67.32	5.35	2.87
XVIII ^{b)}	92	76-77	62.73	4.82	2.62
XIX ^{b)}	90	83-84	61.44	4.93	2.50
XX ^{r)}	90	47-48	58.34	5.32	2.97
XXI ^{r)}	91	82-83	54.73	4.56	1.95
XXII ^{c)}	92	120-121	61.37	4.98	2.56
XXIII	92	55-56	65.84	5.25	5.60
XXIV	92	72-73	68.75	6.21	3.59
XXV	92	57-58	70.52	6.93	3.88
XXVI	94	46-47	69.20	6.74	3.27
XXVII	93	76-77	69.70	6.86	3.35
XXVIII	92	38-39	70.34	7.22	3.07
XXIX	91	48-49	70.21	7.25	3.14

XXX	93	52-53	70.80	7.44	2.95
XXXI	90	58-59	73.06	6.21	2.96
XXXII	94	104-105	73.34	6.47	2.86
XXXIII ^(ж)	93	84-85	67.65	5.58	2.70
XXXIV	93	65-66	69.28	6.49	3.40

Продолжение таблицы 25.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
I	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69.71	6.47	4.28	318.3	327.4
II	C ₂₁ H ₂₃ NO ₅	68.28	6.28	3.79	361.4	369.4
III	C ₂₂ H ₂₅ NO ₅	68.91	6.57	3.65	376.1	383.4
IV	C ₂₃ H ₂₇ NO ₅	69.50	6.85	3.52	388.6	397.5
V	C ₂₃ H ₂₇ NO ₅	69.50	6.85	3.52	384.4	397.5
VI	C ₂₇ H ₃₅ NO ₅	71.50	7.78	3.09	448.5	453.6
VII	C ₂₉ H ₃₉ NO ₅	72.32	8.16	2.91	467.5	481.6
VIII	C ₃₂ H ₄₅ NO ₅	73.39	8.66	2.67	506.8	523.7
IX	C ₃₇ H ₅₅ NO ₅	74.84	9.33	2.36	570.3	593.8
X	C ₂₃ H ₂₅ NO ₅	69.86	6.37	3.54	382.7	395.5
XI	C ₃₇ H ₅₃ NO ₅	75.09	8.28	2.17	574.4	591.8
XII	C ₂₇ H ₂₇ NO ₅	72.79	6.11	3.14	434.9	445.5
XIII	C ₂₉ H ₃₁ NO ₅	73.55	6.60	2.96	458.6	473.6
XIV	C ₂₉ H ₃₁ NO ₆	71.15	6.38	2.86	470.1	489.6
XV	C ₂₆ H ₂₅ NO ₅	72.37	5.84	3.25	422.6	431.5
XVI	C ₂₇ H ₂₇ NO ₅	72.79	6.11	3.14	431.2	445.5
XVII ^(а)	C ₂₆ H ₂₄ NCIO ₅	67.02	5.19	3.01	447.8	465.9
XVIII ^(б)	C ₂₆ H ₂₃ NCl ₂ O ₅	62.41	4.63	2.80	481.7	500.4
XIX ^(в)	C ₂₇ H ₂₅ NCl ₂ O ₆	61.14	4.75	2.64	509.3	530.4
XX ^(г)	C ₂₁ H ₂₂ NBrO ₅	58.08	5.11	3.23	419.0	434.3
XXI ^(д)	C ₂₈ H ₂₇ NBr ₂ O ₅	54.48	4.41	2.27	603.5	617.3
XXII ^(е)	C ₂₆ H ₂₄ NBrO ₅	61.19	4.74	2.74	492.2	510.4
XXIII	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₇	65.54	5.08	5.88	458.1	476.5
XXIV	C ₄₂ H ₄₄ N ₂ O ₁₀	68.47	6.02	3.80	715.4	736.8
XXV	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄	70.36	6.79	4.10	325.7	341.4
XXVI	C ₂₂ H ₂₅ NO ₅	68.91	6.57	3.65	370.4	383.4
XXVII	C ₂₃ H ₂₇ NO ₅	69.50	6.85	3.52	386.9	397.5
XXVIII	C ₂₄ H ₂₉ NO ₅	70.05	7.10	3.40	389.2	411.5
XXIX	C ₂₄ H ₂₉ NO ₅	70.05	7.10	3.40	394.6	411.5
XXX	C ₂₅ H ₃₁ NO ₅	70.57	7.34	3.29	412.7	425.5
XXXI	C ₂₇ H ₂₇ NO ₅	72.79	6.11	3.14	433.4	445.5

XXXII	C ₂₈ H ₂₉ NO ₅	73.18	6.36	3.05	442.8	459.5
XXXIII ^{ж)}	C ₂₇ H ₂₆ NCIO ₅	67.56	5.46	2.92	463.5	480.0
XXXIV	C ₄₄ H ₄₈ N ₂ O ₁₀	69.09	6.33	3.66	741.1	764.9

Примечание. ^{а)} Найдено, %: Cl 7.44; вычислено, %: Cl 7.61. ^{б)} Найдено, %: Cl 13.85; вычислено, %: Cl 14.17. ^{в)} Найдено, %: Cl 13.06; вычислено, %: Cl 13.37. ^{г)} Найдено, %: Br 18.05; вычислено, %: Br 18.40. ^{д)} Найдено, %: Br 25.57; вычислено, %: Br 25.89. ^{е)} Найдено, %: Br 15.25; вычислено, %: Br 15.66. ^{ж)} Найдено, %: Cl 7.11; вычислено, %: Cl 6.90.

Таблица 26.

Данные ИК, УФ, и ЯМР¹ Н спектров азометинов (I-XXXIV).

№	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м, д.	ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} , нм (ε 10 ⁻³)
I	0.99 т (3H, Me), 1.15-2.05 м [4H, (CH ₂) ₂], 3.94 с (3H, MeO), 4.33 т (2H, CH ₂ O), 5.85 уш. с (1H, OH), 6.92-8.15 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.32 с (1H, HC=N)	3374 (OH); 3084, 3052, 3011 (=CH и CH _{Ar}); 2957, 2933, 2895, 2872, 2830 (CH _{Alk}); 1711 (C=O); 1626 (C=N); 1589, 1518, 1465, 1454, 1429, 1394, 1370, 1315 (Ar); 1279, 1265, 1214, 1190, 1172, 1157, 1130, 1115, 1098, 1065, 1029, 1016, 980 (C-O); 873, 861, 825, 805, 775, 742, 730, 701, 660, 630, 610 (CH _{Ar})	206 (16), 234 (10), 295 (12), 334 (15)
II	0.99 т (3H, Me), 1.16-2.08 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.34 с (3H, MeCOO), 3.95 с (3H, MeO), 4.34 т (2H, CH ₂ O), 6.98-8.16 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3080, 3040, 3007 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2934, 2897, 2873, 2845 (CH _{Alk}); 1767, 1704 (C=O); 1630 (C=N); 1603, 1507, 1465, 1419, 1388, 1317, 1309 (Ar); 1275, 1214, 1196, 1174, 1152, 1113, 1102, 1070, 1033, 1013, 970 (C-O); 870, 842, 795, 773, 747, 734, 702, 680, 635, 612, 600 (CH _{Ar})	205 (23), 220 (18), 280 (21), 294 (21), 315 (13)
III	0.99 т (3H, Me), 1.27 т (3H, Me), 1.16-2.10 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.55 к (2H,	3071, 3045, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2941, 2874, 2845 (CH _{Alk}); 1765, 1705	205 (22), 220 (19), 280 (21),

	CH ₂), 3.95 с (3H, MeO), 4.34 т (2H, CH ₂), 6.96-8.15 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	(C=O); 1630 (C=N); 1603, 1507, 1465, 1419, 1384, 1355, 1310 (Ar); 1275, 1219, 1172, 1150, 1118, 1076, 1033, 1014, 978 (C-O); 886, 872, 845, 835, 805, 773, 747, 735, 702, 670, 640, 615 (CH _{Ar})	295 (21), 314 (14)
IV	0.85-1.15 м (6H, 2Me), 1.14-2.10 м [6H, CH ₂ и (CH ₂) ₂], 3.94 с (3H, MeO), 4.10-4.60 м (4H, 2CH ₂), 6.98-8.14 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3070, 3040, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2962, 2935, 2874, 2845 (CH _{Alk}); 1764, 1707 (C=O); 1630 (C=N); 1603, 1507, 1465, 1418, 1383, 1309 (Ar); 1275, 1220, 1200, 1172, 1150, 1114, 1102, 1077, 1033, 970 (C-O); 875, 840, 773, 745, 730, 702, 660, 635, 616 (CH _{Ar})	205 (22), 220 (19), 280 (21), 295 (21), 314 (14)
V	1.00 т (3H, Me), 1.16-2.06 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.38 д (6H, Me ₂ C), 2.94 квинтет (1H, CH), 3.95 с (3H, MeO), 4.35 т (2H, CH ₂), 6.96-8.12 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3071, 3045, 3007 (=CH и CH _{Ar}); 2961, 2936, 2874, 2840 (CH _{Alk}); 1762, 1708 (C=O); 1630 (C=N); 1603, 1507, 1467, 1418, 1386, 1360, 1310 (Ar); 1275, 1220, 1200, 1173, 1152, 1116, 1100, 1034, 1015, 966 (C-O); 967, 845, 810, 773, 746, 735, 702, 670, 635, 615 (CH _{Ar})	205 (23), 220 (18), 280 (21), 294 (21), 315 (13)
VI	0.84-1.16 м (6H, 2Me), 1.16-2.10 м [14H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₅], 3.94 с (3H, MeO), 4.08-4.62 м (4H, 2CH ₂), 6.96-8.14 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3072, 3045, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2958, 2931, 2871, 2858 (CH _{Alk}); 1764, 1708 (C=O); 1630 (C=N); 1603, 1508, 1465, 1418, 1381, 1356, 1310 (Ar); 1275, 1220, 1198, 1172, 1151, 1112, 1034, 970 (C-O); 872, 844, 773, 755, 740, 702, 665, 635, 617 (CH _{Ar})	204 (22), 220 (19), 280 (20), 295 (21), 315 (14)
VII	0.80-1.15 м (6H, 2Me), 1.15-2.12 м [18H,	3080, 3045, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2957, 2927, 2865,	205 (23), 220 (18),

	(CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₇], 3.94 с (3H, MeO), 4.08-4.64 м (4H, 2CH ₂), 6.98-8.14 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	2855 (CH _{Alk}); 1765, 1709 (C=O); 1630 (C=N); 1603, 1507, 1465, 1418, 1380, 1309 (Ar); 1275, 1220, 1198, 1171, 1151, 1111, 1070, 1034, 1014, 965 (C-O); 871, 843, 800, 773, 745, 730, 702, 670, 635, 617 (CH _{Ar})	280 (21), 294 (21), 315 (13)
VIII	0.82-1.14 м (6H, 2Me), 1.15-2.14 м [24H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₀], 3.94 с (3H, MeO), 4.08-4.66 м (4H, 2CH ₂), 6.98-8.16 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3077, 3043, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2956, 2924, 2880, 2853 (CH _{Alk}); 1762, 1707 (C=O); 1629 (C=N); 1604, 1517, 1466, 1417, 1380, 1360, 1310 (Ar); 1275, 1219, 1201, 1172, 1153, 1144, 1110, 1065, 1035, 1020, 1065 (C-O); 880, 843, 772, 750, 720, 700, 660, 635, 614 (CH _{Ar})	205 (22), 220 (20), 287 (22), 315 (13)
IX	0.80-1.15 м (6H, 2Me), 1.15-2.16 м [34H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₅], 3.94 с (3H, MeO), 4.04-4.68 м (4H, 2CH ₂), 6.96-8.18 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3080, 3065, 3034, 3006 (=CH и CH _{Ar}); 2954, 2917, 2870, 2849 (CH _{Alk}); 1763, 1704 (C=O); 1628 (C=N); 1604, 1509, 1465, 1414, 1379, 1354, 1310 (Ar); 1280, 1220, 1196, 1171, 1152, 1123, 1103, 1077, 1057, 1036, 985, 945 (C-O); 870, 840, 771, 723, 700, 675, 655, 645, 620 (CH _{Ar})	205 (22), 220 (21), 288 (22), 315 (12)
X	1.02 т (3H, Me), 1.16-2.10 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.12 с (3H, Me), 3.96 с (3H, MeO), 4.36 т (2H, CH ₂), 5.82 с (1H, =CH), 6.41 с (1H, =CH), 6.98-8.16 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	3090, 3080, 3045, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2934, 2873, 2845 (CH _{Alk}); 1740, 1706 (C=O); 1678 (C=C); 1632 (C=N); 1602, 1507, 1465, 1418, 1381, 1316 (Ar); 1275, 1219, 1202, 1172, 1152, 1121, 1065, 1033, 1015, 945 (C-O); 885, 850, 810, 773, 740, 730,	206 (28), 221 (23), 277 (22), 294 (22), 315 (15)

		702, 680, 655, 635, 625, 606 (=CH и CH _{Ar})	
XI	0.82-1.14 м (6H, 2Me), 1.20-2.20 м [30H, (CH ₂) ₂ , (CH ₂) ₆ и (CH ₂) ₇], 2.59 т (2H, CH ₂), 3.95 с (3H, MeO), 4.35 т (2H, CH ₂), 5.38 т [2H, 2(=CH)], 7.00-8.18 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3080, 3040, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2956, 2926, 2870, 2854 (CH _{Alk}); 1764, 1708 (C=O); 1670 (C=C); 1629 (C=N); 1604, 1508, 1465, 1417, 1381, 1355, 1310 (Ar); 1275, 1220, 1198, 1172, 1152, 1113, 1035, 10016, 970 (C-O); 880, 843, 772, 755, 740, 730, 720, 701, 670, 640, 620 (=CH и CH _{Ar})	204 (24), 220 (23), 278 (23), 295 (21), 314 (12)
XII	1.00 т (3H, Me), 1.18- 2.10 м [4H, (CH ₂) ₂], 3.88 с (2H, CH ₂), 3.96 с (3H, MeO), 4.36 т (2H, CH ₂ O), 6.94-8.20 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.38 с (1H, HC=N)	3090, 3077, 3040, 3006 (=CH и CH _{Ar}); 2959, 2935, 2913, 2873, 2845 (CH _{Alk}); 1764, 1704 (C=O); 1629 (C=N); 1603, 1507, 1465, 1455, 1418, 1385, 1340, 1310 (Ar); 1276, 1220, 1200, 1172, 1153, 1116, 1075, 1032, 1015, 965 (C- O); 871, 844, 796, 773, 760, 730, 701, 677, 642, 615 (CH _{Ar})	206 (30), 220 (23), 280 (21), 295 (22), 315 (13)
XIII	1.00 т (3H, Me), 1.18- 2.12 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.44 д (3H, Me), 2.90 д (2H, CH ₂), 3.42 к (1H, CH), 3.92 с (3H, MeO), 4.35 т (2H, CH ₂), 6.90- 8.16 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.38 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3025, 3000 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2934, 2800, 2873, 2830 (CH _{Alk}); 1761, 1704 (C=O); 1631 (C=N); 1603, 1507, 1464, 1454, 1418, 1382, 1310 (Ar); 1276, 1220, 1198, 1172, 1152, 1116, 1082, 1060, 1033, 1020, 940 (C- O); 878, 845, 772, 750, 735, 701, 670, 635, 620 (CH _{Ar})	205 (31), 220 (22), 280 (20), 295 (22), 314 (12)
XIV	1.01 т (3H, Me), 1.16- 2.12 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.32 с (3H, Me), 3.12 т (2H, CH ₂), 3.92 с (3H,	3085, 3070, 3040, 3030, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2978, 2955, 2928, 2890, 2871, 2835 (CH _{Alk}); 1752, 1722	206 (29), 220 (24), 280 (23), 295 (20),

	MeO), 3.88-4.60 м (4H, 2CH ₂ O), 6.88-8.15 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.38 с (1H, HC=N)	(C=O); 1631 (C=N); 1601, 1591, 1512, 1485, 1462, 1416, 1400, 1393, 1365, 1307 (Ar); 1275, 1245, 1221, 1198, 1188, 1165, 1155, 1114, 1096, 1045, 1032, 1015, 968 (C-O); 875, 868, 855, 823, 802, 773, 746, 740, 700, 678, 633, 618 (CH _{Ar})	315 (12)
XV	1.02 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [4H, (CH ₂) ₂], 3.94 с (3H, MeO), 4.36 т (2H, CH ₂), 7.15-8.35 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.43 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3060, 3040, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2930, 2895, 2880, 2850, 2825 (CH _{Alk}); 1729, 1720 (C=O); 1632 (C=N); 1593, 1510, 1480, 1465, 1452, 1415, 1380, 1360, 1309 (Ar); 1280, 1260, 1219, 1200, 1171, 1154, 1130, 1120, 1103, 1085, 1066, 1036, 1027, 1014, 990, 980 (C-O); 875, 860, 840, 825, 807, 775, 750, 740, 725, 699, 685, 655, 635, 620 (CH _{Ar})	208 (21), 243 (24), 280 (15), 317 (13)
XVI	1.02 т (3H, Me), 1.12-2.02 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.44 с (3H, Me), 3.94 с (3H, MeO), 4.36 т (2H, CH ₂), 7.12-8.21 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.43 с (1H, HC=N)	3088, 3077, 3045, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2954, 2927, 2900, 2868, 2850, 2830 (CH _{Alk}); 1727, 1721 (C=O); 1631 (C=N); 1608, 1592, 1511, 1480, 1459, 1417, 1380, 1365, 1307 (Ar); 1279, 1260, 1220, 1200, 1175, 1152, 1120, 1113, 1103, 1080, 1035, 1020, 1012, 985 (C-O); 878, 870, 840, 820, 805, 785, 778, 742, 700, 690, 675, 635, 620, 613 (CH _{Ar})	210 (23), 220 (24), 254 (29), 280 (18), 320 (13)
XVII	1.03 т (3H, Me), 1.12-2.04 м [4H, (CH ₂) ₂],	3090, 3076, 3040, 3002 (=CH и CH _{Ar}); 2958, 2934,	205 (40), 220 (26),

	3.96 с (3H, MeO), 4.37 т (2H, CH ₂), 7.06-8.24 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.44 с (1H, HC=N)	2897, 2880, 2855, 2835 (CH _{Alk}); 1729, 1716 (C=O); 1632 (C=N); 1592, 1510, 1490, 1460, 1450, 1420, 1402, 1377, 1310 (Ar); 1279, 1265, 1115, 1199, 1171, 1152, 1122, 1112, 1103, 1092, 1078, 1035, 1014, 985, 970 (C-O); 878, 865, 847, 830, 812, 775, 750, 740, 730, 707, 700, 685, 670, 640, 617 (CH _{Ar}); 530 (C-Cl)	255 (16), 280 (23), 294 (20), 314 (12)
XVIII	1.03 т (3H, Me), 1.10-2.06 м [4H, (CH ₂) ₂], 3.96 с (3H, MeO), 4.37 т (2H, CH ₂), 7.02-8.40 м (10H, 2C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.45 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3060, 3035 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2935, 2900, 2880, 2845, 2830 (CH _{Alk}); 1716 (C=O); 1632 (C=N); 1590, 1550, 1509, 1468, 1453, 1415, 1377, 1308 (Ar); 1282, 1242, 1219, 1198, 1171, 1155, 1150, 1130, 1120, 1102, 1034, 1020, 985, 980 (C-O); 869, 857, 830, 803, 790, 775, 761, 745, 710, 700, 677, 670, 630, 617 (CH _{Ar}); 560, 540 (C-Cl)	210 (45), 220 (31), 257 (22), 280 (20), 295 (22), 307 (12)
XIX	1.02 т (3H, Me), 1.08-2.04 м [4H, (CH ₂) ₂], 3.95 с (3H, MeO), 4.36 т (2H, CH ₂), 4.96 с (2H, CH ₂), 7.00-8.08 м (10H, 2C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.42 с (1H, HC=N)	3100, 3085, 3075, 3060, 3045, 3015 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2940, 2920, 2895, 2880, 2845, 2830 (CH _{Alk}); 1790, 1712 (C=O); 1630 (C=N); 1602, 1592, 1508, 1482, 1460, 1450, 1430, 1416, 1392, 1370, 1310 (Ar); 1280, 1220, 1173, 1149, 1120, 1101, 1082, 1040, 1031, 1010, 970, 955 (C-O); 870, 860, 840, 830, 807, 776, 740, 730, 702, 690, 660, 640, 630, 620, 608	205 (40), 221 (24), 280 (24), 294 (19), 314 (12)

		(CH _{Ar}); 560, 530 (C-Cl)	
XX	1.00 т (3H, Me), 1.12-2.08 м [4H, (CH ₂) ₂], 3.95 с (3H, MeO), 4.35 т (2H, CH ₂), 4.40 с (2H, CH ₂), 7.06-8.12 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3080, 3060, 3006 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2940, 2880, 2860, 2830 (CH _{Alk}); 1707, 1693 (C=O); 1630 (C=N); 1601, 1586, 1514, 1464, 1433, 1410, 1385, 1310 (Ar); 1278, 1213, 1176, 1154, 1114, 1080, 1030 (C-O); 880, 870, 830, 771, 735, 720, 700, 660, 630, 620 (CH _{Ar}); 565 (C-Br)	206 (24), 220 (20), 280 (23), 295 (24), 315 (14)
XXI	1.02 т (3H, Me), 1.12-2.10 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.23 д (1H, CH), 3.95 с (3H, MeO), 4.36 т (2H, CH ₂), 4.88-5.68 м (1H, CH), 6.98-8.10 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.38 с (1H, HC=N)	3078, 3037, 3004 (=CH и CH _{Ar}); 2961, 2934, 2897, 2873, 2840 (CH _{Alk}); 1739, 1705 (C=O); 1632 (C=N); 1604, 1507, 1464, 1449, 1418, 1385, 1310 (Ar); 1277, 1240, 1220, 1200, 1176, 1152, 1118, 1080, 1040, 1032, 969 (C-O); 880, 865, 844, 803, 765, 750, 740, 697, 640, 620, 607 (CH _{Ar}); 512 (C-Br)	206 (30), 220 (22), 280 (20), 295 (22), 314 (12)
XXII	1.04 т (3H, Me), 1.12-2.06 м [4H, (CH ₂) ₂], 3.96 с (3H, MeO), 4.38 т (2H, CH ₂), 7.06-8.22 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.45 с (1H, HC=N)	3090, 3070, 3060, 3040, 3000 (=CH и CH _{Ar}); 2957, 2930, 2873, 2856, 2830 (CH _{Alk}); 1727, 1716 (C=O); 1630 (C=N); 1590, 1510, 1485, 1460, 1420, 1400, 1377, 1310 (Ar); 1283, 1269, 1215, 1198, 1160, 1152, 1125, 1113, 1102, 1077, 1035, 1012, 980 (C-O); 880, 845, 805, 775, 747, 702, 680, 665, 630, 614 (CH _{Ar}); 540 (C-Br)	208 (41), 220 (30), 258 (27), 280 (24), 294 (21), 315 (12)
XXIII	1.04 т (3H, Me), 1.12-2.06 м [4H, (CH ₂) ₂],	3088, 3040, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2936, 2920,	201 (38), 220 (50),

	3.97 с (3H, MeO), 4.38 т (2H, CH ₂), 7.05-9.10 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.47 с (1H, HC=N)	2874, 2830 (CH _{Alk}); 1748, 1704 (C=O); 1604, 1520, 1505, 1480, 1466, 1441, 1417, 1384, 1311 (Ar); 1533, 1351 (NO ₂); 1278, 1245, 1220, 1198, 1174, 1155, 1113, 1080, 1058, 1033 (C-O); 859, 846, 813, 772, 717, 702, 670, 645, 620 (CH _{Ar})	263 (24), 300 (28)
XXIV	0.99 т (6H, 2Me), 1.14-2.10 м [4H, 2(CH ₂) ₂], 3.08 с [4H, (CH ₂) ₂], 3.94 с (6H, 2MeO), 4.35 т (4H, 2CH ₂ O), 7.00-8.15 м (14H, 2C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.37 с (2H, 2HC=N)	3080, 3050, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2959, 2936, 2873, 2845, 2830 (CH _{Alk}); 1764, 1705 (C=O); 1630 (C=N); 1604, 1507, 1465, 1519, 1384, 1365, 1350, 1310 (Ar); 1280, 1230, 1200, 1173, 1160, 1130, 1080, 1032, 965 (C-O); 876, 845, 805, 773, 747, 730, 702, 680, 630, 614 (CH _{Ar})	204 (43), 220 (34), 280 (43), 295 (42), 315 (25)
XXV	0.98 т (3H, Me), 1.10-2.00 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.46 т (3H, Me), 4.05-4.45 м (4H, 2CH ₂), 6.00 уш. с (1H, OH), 6.75-8.15 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.31 с (1H, HC=N)	3373 (OH); 3090, 3070, 3040, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2934, 2897, 2873, 2840 (CH _{Alk}); 1697 (C=O); 1627 (C=N); 1603, 1587, 1514, 1442, 1389, 1310 (Ar); 1279, 1200, 1171, 1119, 1040, 1012, 980 (C-O); 878, 850, 830, 773, 760, 740, 702, 665, 635, 616 (CH _{Ar})	205 (16), 234 (10), 294 (10), 335 (13)
XXVI	0.99 т (3H, Me), 1.20-1.95 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.46 т (3H, Me), 2.33 с (3H, MeCOO), 3.95-4.45 м (4H, 2CH ₂), 6.90-8.15 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.36 с (1H, HC=N)	3080, 3040, 3008 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2960, 2934, 2900, 2874, 2840 (CH _{Alk}); 1769, 1704 (C=O); 1629 (C=N); 1602, 1590, 1511, 1477, 1441, 1391, 1370, 1309 (Ar); 1276, 1212, 1194, 1172, 1159, 1118, 1041, 1013, 975 (C-O); 870,	205 (23), 220 (19), 288 (22), 314 (13)

		835, 772, 760, 745, 730, 702, 680, 665, 640, 615 (CH _{Ar})	
XXVII	0.86-1.15 м (6H, 2Me), 1.15-2.14 м [6H, CH ₂ и (CH ₂) ₂], 1.46 т (3H, Me), 3.92-4.50 м (4H, 2CH ₂), 6.90-8.15 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.36 с (1H, HC=N)	3080, 3040, 3009 (=CH и CH _{Ar}); 2978, 2960, 2937, 2900, 2874, 2820 (CH _{Alk}); 1765, 1704 (C=O); 1630 (C=N); 1603, 1508, 1477, 1463, 1433, 1391, 1355, 1310 (Ar); 1275, 1219, 1172, 1157, 1118, 1076, 1042, 1016, 978 (C-O); 886, 872, 844, 835, 810, 772, 760, 745, 702, 665, 640, 630 (CH _{Ar})	204 (22), 220 (19), 287 (22), 315 (13)
XXVIII	0.84-1.16 м (6H, 2Me), 1.16-2.16 м [8H, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂], 1.46 т (3H, Me), 3.90-4.50 м (4H, 2CH ₂), 6.90-8.14 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.36 с (1H, HC=N)	3070, 3050, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2962, 2935, 2875, 2820 (CH _{Alk}); 1764, 1705 (C=O); 1630 (C=N); 1603, 1507, 1480, 1466, 1432, 1412, 1391, 1309 (Ar); 1275, 1219, 1172, 1160, 1118, 1077, 1042, 1014, 970, 940 (C-O); 971, 842, 800, 772, 760, 745, 702, 670, 640, 620 (CH _{Ar})	204 (21), 220 (19), 287 (20), 315 (14)
XXIX	0.99 т (3H, Me), 1.20-1.95 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.34 д (6H, Me ₂ C), 1.46 т (3H, Me), 2.93 квинтет (1H, CH), 3.90-4.40 м (4H, 2CH ₂), 7.02-8.15 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	3080, 3040, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2961, 2935, 2900, 2875, 2830 (CH _{Alk}); 1762, 1704 (C=O); 1630 (C=N); 1604, 1509, 1469, 1433, 1388, 1360, 1310 (Ar); 1275, 1219, 1200, 1172, 1159, 1119, 1100, 1043, 1011, 980 (C-O); 866, 840, 810, 772, 750, 735, 702, 680, 640, 615 (CH _{Ar})	205 (22), 220 (20), 287 (22), 315 (15)
XXX	0.98 т (3H, Me), 1.12 д (6H, Me ₂ C), 1.16-1.95 м [7H, CH, CH ₂ и (CH ₂) ₂], 1.44 т (3H, Me), 3.88-	3070, 3040, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2960, 2934, 2900, 2873, 2827 (CH _{Alk}); 1762, 1708 (C=O); 1630 (C=N);	205 (23), 220 (20), 288 (23), 315 (14)

	4.40 м (4H, 2CH ₂), 6.96-8.14 м (7H, C ₆ H ₃ и C ₆ H ₄), 8.37 с (1H, HC=N)	1603, 1507, 1480, 1467, 1432, 1413, 1390, 1370, 1309 (Ar); 1275, 1219, 1172, 1155, 1118, 1101, 1042, 1011, 978 (C-O); 880, 843, 772, 760, 745, 702, 677, 640, 614 (CH _{Ar})	
XXXI	0.99 т (3H, Me), 1.47 т (3H, Me), 1.50-1.95 м [4H, (CH ₂) ₂], 3.95-4.45 м (4H, 2CH ₂), 7.05-8.30 м (12H, C ₆ H ₃ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅), 8.47 с (1H, HC=N)	3090, 3080, 3040, 3012 (=CH и CH _{Ar}); 2980, 2959, 2934, 2900, 2874, 2830 (CH _{Alk}); 1744, 1703 (C=O); 1629 (C=N); 1604, 1508, 1477, 1452, 1432, 1392, 1354, 1310 (Ar); 1275, 1215, 1198, 1172, 1160, 1119, 1079, 1060, 1024, 980 (C-O); 870, 845, 804, 798, 772, 708, 690, 660, 640, 617 (CH _{Ar})	208 (23), 243 (25), 280 (16), 317 (15)
XXXII	0.98 т (3H, Me), 1.47 т (3H, Me), 1.52-1.95 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.44 с (3H, Me), 3.94-4.44 м (4H, 2CH ₂), 7.04-8.22 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.47 с (1H, HC=N)	3090, 3082, 3065, 3050, 3009 (=CH и CH _{Ar}); 2959, 2931, 2878, 2860 (CH _{Alk}); 1740, 1712 (C=O); 1631 (C=N); 1609, 1593, 1504, 1477, 1428, 1394, 1376, 1310 (Ar); 1273, 1255, 1216, 1200, 1176, 1156, 1121, 1099, 1061, 1045, 1013, 984 (C-O); 872, 835, 780, 747, 701, 690, 660, 635, 620, 610 (CH _{Ar})	206 (21), 221 (24), 255 (27), 280 (19), 320 (13)
XXXIII	1.00 т (3H, Me), 1.47 т (3H, Me), 1.54-1.98 м [4H, (CH ₂) ₂], 3.95-4.45 м (4H, 2CH ₂), 6.60-8.20 м (11H, C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.48 с (1H, HC=N)	3097, 3080, 3065, 3045, 3030, 3005 (=CH и CH _{Ar}); 2995, 2985, 2970, 2940, 2900, 2885, 2875, 2840, 2814 (CH _{Alk}); 1746, 1696 (C=O); 1631 (C=N); 1505, 1591, 1505, 1470, 1436, 1392, 1375, 1317 (Ar); 1276, 1243, 1203, 1155, 1140, 1127, 1096, 1034, 970	208 (41), 220 (25), 260 (20), 280 (22), 294 (21), 314 (14)

		(C-O); 875, 862, 820, 810, 785, 739, 710, 685, 650, 640, 615 (CH _{Ar}); 545 (C-Cl)	
XXXIV	0.99 τ (6H, 2Me), 1.20-1.92 м [8H, 2(CH ₂) ₂], 1.44 τ (6H, 2Me), 3.08 с [4H, (CH ₂) ₂], 3.95-4.45 м (8H, 4CH ₂), 6.90-8.12 м (14H, 2C ₆ H ₃ и 2C ₆ H ₄), 8.36 с (2H, 2HC=N)	3080, 3040, 3010 (=CH и CH _{Ar}); 2985, 2959, 2934, 2900, 2874, 2831 (CH _{Alk}); 1764, 1704 (C=O); 1629 (C=N); 1604, 1508, 1477, 1432, 1392, 1357, 1310 (Ar); 1276, 1219, 1172, 1119, 1043, 1020, 970 (C-O); 877, 840, 800, 772, 701, 678, 635, 620 (CH _{Ar})	203 (38), 221 (51), 263 (24), 300 (26)

Более подробно материалы подглавы 3.15. изложены в работах [79, 80].

3.16. Азометины – производные 1-нафтиламина

Несмотря на то, что основания Шиффа широко известны, азометины на основе 1-нафтиламина описаны недостаточно, в отличие от азометинов на основе 2-нафтиламина. Это обусловлено тем, что этого типа соединения, по данным авторов работы [233], разрушаются при выделении и очистке. Нам удалось преодолеть эти трудности.

4-Гидрокси(алкилоилокси, арилоилокси)-3-метокси(этокси)фенилметилден-(1-нафтил)амины **3а-ч**, **4а-и** получали конденсацией ванилина, ванилала и их сложных эфиров с 1-нафтиламином в среде 96% этанола при температуре 20-23°C. Реакция завершалась за 20-30 ч, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильной сложноэфирной группы. В результате этой реакции исходные соединения превращены в соответствующие азометины **3а-ч**, **4а-и** с выходами 90-95%. Необходимо отметить, что реакция альдегидов с 1-нафтиламином обычно протекает неоднозначно и гораздо медленнее, чем с 2-нафтиламином, с которым она завершается с образованием основания Шиффа за 5-10 мин с количественным выходом. Очевидно, этим и объясняется их относительная малодоступность. Можно ожидать, что полученные соединения **3а-ч**, **4а-и** окажутся перспективными для изучения их биологической активности и спектральных характеристик, получения на их основе ценных продуктов и оптических материалов, дальнейшего использования в качестве доступных синтонов в реакции гетероциклизации с СН-кислотами, с целью синтеза полизамещенных акридонов, аналогов растительных алкалоидов.

1277, 1265, 1213, 1189, 1170, 1157, 1145, 1122, 1082, 1032, 1013, 971, 906 (C-O); 878, 843, 815, 799, 781, 767, 727, 669 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ε): 209 (27000), 229 (26000), 260 (9000), 290 (6000), 310 (6000), 345 (5000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.38 (CH₃CO, с), 3.98 (CH₃O, с), 6.95-8.45 (C₆H₃ и C₁₀H₇, м), 8.50 (=CH, с).

4-изо-Бутироилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3в.

Выход 90%, т. пл. 85-86°C. Найдено (%): С 76.28, Н 6.27, N 3.94. Вычислено для C₂₂H₂₁NO₃ (%): С 76.06, Н 6.09, N 4.03. М: найдено 326.7, вычислено 347.4. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3080, 3050, 3010 (=CH и CH_{Ar}); 2971, 2934, 2874 (CH_{Alk}); 1759 (C=O); 1627 (C=N); 1600, 1589, 1506, 1466, 1417, 1387, 1360 (Ar); 1266, 1234, 1201, 1180, 1158, 1122, 1090, 1033 (C-O); 864, 790, 764, 685, 655 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ε): 209 (28000), 229 (27000), 260 (9000), 290 (6000), 310 (6000), 347 (5000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.37 [(CH₃)₂C, д, ³J = 7.4 Гц], 2.90 (CH, квинтет, ³J = 7.4 Гц), 3.97 (CH₃O, с), 6.95-8.35 (C₆H₃ и C₁₀H₇, м), 8.50 (=CH, с).

4-Каприноилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3г.

Выход 91%, т. пл. 37-38°C. Найдено (%): С 78.19, Н 7.96, N 2.98. Вычислено для C₂₈H₃₃NO₃ (%): С 77.93, Н 7.71, N 3.25. М: найдено 409.9, вычислено 431.6. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3060, 3049, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2953, 2926, 2854 (CH_{Alk}); 1764 (C=O); 1627 (C=N); 1600, 1590, 1571, 1506, 1464, 1417, 1394, 1363 (Ar); 1280, 1264, 1227, 1197, 1170, 1155, 1139, 1120, 1035, 1015 (C-O); 880, 869, 805, 793, 776, 725, 710, 650 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ε): 209 (26000), 229 (26000), 260 (8000), 290 (6000), 310 (6000), 350 (4000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 0.90 (CH₃, т, ³J = 5.4 Гц), 1.25-1.55 [(CH₂)₆, м], 1.88 (CH₂, т, ³J = 5.4 Гц), 2.65 (CH₂C=O, т, ³J = 7.4 Гц), 3.96 (CH₃O, с), 6.90-8.40 (C₆H₃ и C₁₀H₇, м), 8.49 (=CH, с).

4-Тридеcanoилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3д.

Выход 92%, т. пл. 25-26°C. Найдено (%): С 78.91, Н 8.44, N 2.73. Вычислено для C₃₁H₃₉NO₃ (%): С 78.61, Н 8.30, N 2.96. М: найдено 450.1, вычислено 473.7. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3060, 3049, 3006 (=CH и CH_{Ar}); 2954, 2922, 2852 (CH_{Alk}); 1763 (C=O); 1627 (C=N); 1599, 1572, 1508, 1464, 1417, 1377 (Ar); 1287, 1277, 1264, 1227, 1197, 1157, 1144, 1120, 1035, 1015 (C-O); 880, 868, 790, 771, 721, 708, 653 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ε): 209 (27000), 229 (26000), 260 (8000), 290 (6000), 310 (6000), 350 (4000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 0.89 (CH₃, т, ³J = 4.9 Гц), 1.15-2.00 [(CH₂)₁₀, м], 2.66 (CH₂C=O, т, ³J = 7.3 Гц), 3.96 (CH₃O, с), 6.90-8.40 (C₆H₃ и C₁₀H₇, м), 8.49 (=CH, с).

4-Стеарилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3е.

Выход 90%, т. пл. 28-29°C. Найдено (%): С 79.83, Н 9.23, N 2.34. Вычислено для C₃₆H₄₉NO₃ (%): С 79.52, Н 9.08, N 2.58. М: найдено 521.5, вычислено 543.8. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3060, 3050, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2955, 2923, 2851 (CH_{Alk}); 1764 (C=O); 1627 (C=N); 1600, 1572, 1508, 1465, 1417, 1377 (Ar); 1287, 1278, 1264, 1227, 1197, 1157, 1144, 1121, 1035, 1015 (C-O); 880, 868, 790, 773, 720, (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ε): 209 (26000), 230 (26000), 260 (8000), 290 (5000), 310 (5000), 350 (4000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 0.88 (CH₃, т, ³J = 4.7 Гц), 1.15-2.05 [(CH₂)₁₅,

м], 2.68 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, т, $^3\text{J} = 7.3$ Гц), 3.96 (CH_3O , с), 6.90-8.40 (C_6H_3 и C_{10}H_7 , м), 8.48 ($=\text{CH}$, с).

4-Акрилоилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3ж. Выход 90%, т. пл. 65-66°C. Найдено (%): С 76.34, Н 5.35, N 3.88. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (%): С 76.12, Н 5.17, N 4.23. М: найдено 318.7, вычислено 331.4. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3055, 3008 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2968, 2938, 2915, 2874, 2845 (CH_{Alk}); 1760 ($\text{C}=\text{O}$); 1628 ($\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$); 1600, 1571, 1507, 1417, 1403, 1364 (Ar); 1295, 1280, 1265, 1246, 1228, 1198, 1145, 1033, 1016 ($\text{C}-\text{O}$); 871, 835, 793, 775, 673 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (32000), 220 (14000), 230 (28000), 260 (11000), 290 (5000), 310 (6000), 350 (4000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.97 (CH_3O , с), 5.85-7.00 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, м), 6.90-8.40 (C_6H_3 и C_{10}H_7 , м), 8.49 ($=\text{CH}$, с).

4-Метакрилоилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3з. Выход 90%, т. пл. 74-75°C. Найдено (%): С 76.87, Н 5.80, N 3.81. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (%): С 76.50, Н 5.54, N 4.06. М: найдено 322.0, вычислено 345.4. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3100, 3085, 3049, 3010 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2980, 2964, 2937, 2870, 2845 (CH_{Alk}); 1738 ($\text{C}=\text{O}$); 1627 ($\text{C}=\text{N}$); 1599, 1589, 1570, 1506, 1463, 1417, 1396, 1363, 1316 (Ar); 1292, 1280, 1264, 1227, 1201, 1158, 1124, 1079, 1033, 1014 ($\text{C}-\text{O}$); 874, 793, 777, 735, 660 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (34000), 229 (28000), 260 (9000), 290 (6000), 310 (6000), 345 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 2.13 (CH_3 , т, $^3\text{J} = 0.9$ Гц), 3.97 (CH_3O , с), 5.83 ($=\text{CH}$, т, $^3\text{J} = 1.1$ Гц), 6.42 ($=\text{CH}$, т, $^3\text{J} = 0.9$ Гц), 6.92-8.45 (C_6H_3 и C_{10}H_7 , м), 8.49 ($=\text{CH}$, с).

4-Олеилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3и. Выход 91%, т. пл. 32-33°C. Найдено (%): С 80.06, Н 9.03, N 2.33. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{NO}_3$ (%): С 79.81, Н 8.74, N 2.59. М: найдено 525.7, вычислено 541.8. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3060, 3005 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2925, 2853 (CH_{Alk}); 1764 ($\text{C}=\text{O}$); 1627 ($\text{C}=\text{N}$); 1600, 1587, 1572, 1507, 1464, 1417, 1396, 1363 (Ar); 1280, 1264, 1227, 1197, 1160, 1145, 1120, 1036 ($\text{C}-\text{O}$); 880, 865, 792, 773, 720 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (34000), 229 (28000), 260 (9000), 290 (6000), 310 (6000), 345 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 0.90 (CH_3 , т, $^3\text{J} = 4.7$ Гц), 1.08-2.20 [$(\text{CH}_2)_5$ и $(\text{CH}_2)_6$, м], 2.65 ($\text{CH}_2=\text{O}$, т, $^3\text{J} = 6.0$ Гц), 3.97 (CH_3O , с), 5.40 (2 х $=\text{CH}$, $^3\text{J} = 4.2$ Гц), 6.90-8.45 (C_6H_3 и C_{10}H_7 , м), 8.48 ($=\text{CH}$, с).

4-Фенилацетилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3к. Выход 93%, т. пл. 93-94°C. Найдено (%): С 79.17, Н 5.49, N 3.38. Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (%): С 78.94, Н 5.35, N 3.54. М: найдено 380.1, вычислено 395.5. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3065, 3045, 3020, 3010 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2970, 2930, 2915, 2890, 2880, 2845, 2820 (CH_{Alk}); 1760 ($\text{C}=\text{O}$); 1626 ($\text{C}=\text{N}$); 1596, 1580, 1565, 1506, 1460, 1454, 1416, 1397, 1350 (Ar); 1278, 1263, 1235, 1215, 1196, 1126, 1118, 1079, 1028 ($\text{C}-\text{O}$); 870, 830, 815, 795, 779, 771, 760, 733, 699, 660 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (34000), 230 (29000), 260 (8000), 290 (6000), 310 (6000), 350 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.88 (CH_2 , с), 3.98 (CH_3O , с), 6.90-8.40 (C_6H_3 , C_6H_5 и C_{10}H_7 , м), 8.52 ($=\text{CH}$, с).

4-(2-Фенил-н-бутироилокси)-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3л. Выход 93%, т. пл. 55-56°C. Найдено (%): С 79.68, Н 6.12, N 3.07. Вычислено для $C_{28}H_{25}NO_3$ (%): С 79.41, Н 5.95, N 3.31. М: найдено 406.9, вычислено 423.5. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3058, 3028, 3004 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2965, 2936, 2910, 2872, 2847 (CH_{Alk}); 1761 ($C=O$); 1627 ($C=N$); 1600, 1590, 1571, 1505, 1470, 1453, 1417, 1395, 1363, 1340 (Ar); 1290, 1280, 1264, 1228, 1197, 1160, 1140, 1130, 1122, 1080, 1034, 1017 ($C-O$); 880, 870, 835, 810, 792, 777, 701, 685, 750 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (35000), 230 (30000), 260 (8000), 290 (5000), 310 (5000), 350 (5000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., J/Гц): 1.47 (CH_3 , д, $^3J = 7.5$ Гц), 2.95 (CH_2 , д, $^3J = 7.5$ Гц), 3.44 (CH , к, д, $^3J = 7.5$ Гц), 3.97 (CH_3O , с), 6.90-8.40 (C_6H_3 , C_6H_5 и $C_{10}H_7$, м), 8.52 ($=CH$, с).

4-Циннамоилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3м. Выход 90%, т. пл. 103-104°C. Найдено (%): С 80.03, Н 5.27, N 3.16. Вычислено для $C_{27}H_{21}NO_3$ (%): С 79.59, Н 5.19, N 3.44. М: найдено 394.1, вычислено 407.5. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3080, 3060, 3040, 3015, 3005 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2960, 2940, 2915, 2890, 2840, 2825 (CH_{Alk}); 1730 ($C=O$); 1634 ($C=C$); 1626 ($C=N$); 1607, 1580, 1510, 1490, 1465, 1451, 1420, 1374, 1334, (Ar); 1308, 1282, 1272, 1198, 1137, 1120, 1091, 1071, 1028 ($C-O$); 867, 858, 766, 750, 705, 680 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (50000), 223 (50000), 274 (45000), 290 (12000), 310 (8000), 348 (6000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.98 (CH_3O , с), 6.80-8.45 ($CH=CH$, C_6H_3 , C_6H_5 и $C_{10}H_7$, м), 8.53 ($=CH$, с).

4-Сукциноилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3н. Выход 92%, т. пл. 178-179°C. Найдено (%): С 75.64, Н 5.18, N 4.19. Вычислено для $C_{40}H_{32}N_2O_6$ (%): С 75.46, Н 5.07, N 4.40. М: найдено 611.0, вычислено 636.7. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3080, 3045, 3015 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2958, 2937, 2920, 2880, 2845, 2820 (CH_{Alk}); 1755 ($C=O$); 1627 ($C=N$); 1600, 1573, 1504, 1423, 1415, 1398, 1364 (Ar); 1303, 1280, 1262, 1228, 1192, 1149, 1111, 1078, 1032, 1011 ($C-O$); 880, 865, 830, 810, 800, 782, 762, 730, 680, 650 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (52000), 230 (50000), 260 (17000), 288 (10000), 310 (11000), 345 (9000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.11 [$(CH_2)_2$, с], 3.98 (2 x CH_3O , с), 6.97-8.35 (2 x C_6H_3 и 2 x $C_{10}H_7$, м), 8.51 (2 x $=CH$, с).

4-Бромацетилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3о. Выход 90%, т. пл. 78-79°C. Найдено (%): С 60.49, Н 4.19, N 3.38, Br 19.75. Вычислено для $C_{20}H_{16}NBrO_3$ (%): С 60.32, Н 4.05, N 3.52, Br 20.06. М: найдено 381.8, вычислено 398.3. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3060, 3045, 3005 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2980, 2950, 2920, 2880, 2850 (CH_{Alk}); 1765 ($C=O$); 1625 ($C=N$); 1597, 1569, 1504, 1414, 1396, 1360 (Ar); 1457 (CH_2); 1316, 1277, 1263, 1225, 1190, 1159, 1144, 1112, 1079, 1028 ($C-O$); 875, 850, 820, 805, 771, 758, 680, 620 (CH_{Ar}); 540 ($C-Br$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (28000), 229 (27000), 260 (9000), 290 (6000), 310 (6000), 345 (5000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.98 (CH_3O , с), 4.42 (CH_2 , с), 6.90-8.45 (C_6H_3 и $C_{10}H_7$, м), 8.50 ($=CH$, с).

4-Бензоилокси-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3п. Выход 95%, т. пл. 110-111°C. Найдено (%): С 79.04, Н 5.16, N 3.39. Вычислено для $C_{25}H_{19}NO_3$ (%): С 78.72, Н 5.02, N 3.67. М: найдено 368.2, вычислено 381.4. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3059, 3043, 3034, 3005 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2960, 2922, 2880, 2852, 2824 (CH_{Alk}); 1729 ($C=O$); 1629 ($C=N$); 1595, 1574, 1507, 1470, 1450, 1417, 1396, 1365 (Ar); 1314, 1282, 1265, 1201, 1169, 1144, 1128, 1083, 1066, 1036, 1025 ($C-O$); 860, 807, 791, 777, 762, 698, 682, 652, 619 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (42000), 224 (40000), 260 (20000), 290 (9000), 310 (7000), 345 (5000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.98 (CH_3O , с), 6.60-8.45 (C_6H_3 , C_6H_5 и $C_{10}H_7$, м), 8.55 ($=CH$, с).

4-(4-Метилбензоилокси)-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3р. Выход 93%, т. пл. 94-95°C. Найдено (%): С 79.12, Н 5.45, N 3.37. Вычислено для $C_{26}H_{21}NO_3$ (%): С 78.94, Н 5.35, N 3.54. М: найдено 380.5, вычислено 395.5. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3065, 3040, 3030, 3005 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2960, 2940, 2920, 2880, 2845, 2830 (CH_{Alk}); 1737 ($C=O$); 1625 ($C=N$); 1602, 1586, 1571, 1513, 1464, 1447, 1415, 1390 (Ar); 1310, 1289, 1262, 1250, 1199, 1172, 1160, 1114, 1059, 1032, 1017 ($C-O$); 880, 860, 840, 815, 791, 775, 745, 720, 680 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (43000), 226 (35000), 255 (26000), 290 (8000), 310 (7000), 350 (4000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 2.51 (CH_3 , с), 3.98 (CH_3O , с), 6.70-8.45 (C_6H_3 , C_6H_4 и $C_{10}H_7$, м), 8.54 ($=CH$, с).

4-(2-Хлорбензоилокси)-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3с. Выход 92%, т. пл. 78-79°C. Найдено (%): С 72.37, Н 4.36, N 3.11, Cl 8.21. Вычислено для $C_{25}H_{18}NClO_3$ (%): С 72.20, Н 4.36, N 3.37, Cl 8.52. М: найдено 397.6, вычислено 415.9. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3060, 3008 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2980, 2945, 2925, 2870, 2850 (CH_{Alk}); 1743 ($C=O$); 1627 ($C=N$); 1599, 1587, 1569, 1510, 1460, 1450, 1430, 1415, 1390, 1350 (Ar); 1313, 1293, 1266, 1243, 1229, 1193, 1161, 1138, 1111, 1094, 1032, 1015 ($C-O$); 885, 870, 794, 776, 744, 707, 685, 640 (CH_{Ar}); 560 ($C-Cl$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (35000), 220 (31000), 227 (30000), 258 (13000), 290 (7000), 310 (6000), 350 (4000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.98 (CH_3O , с), 6.74-8.47 (C_6H_3 , C_6H_4 и $C_{10}H_7$, м), 8.55 ($=CH$, с).

4-(4-Хлорбензоилокси)-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3т. Выход 94%, т. пл. 132-133°C. Найдено (%): С 72.33, Н 4.47, N 3.18, Cl 8.36. Вычислено для $C_{25}H_{18}NClO_3$ (%): С 72.20, Н 4.36, N 3.37, Cl 8.52. М: найдено 402.2, вычислено 415.9. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3060, 3050, 3040, 3005 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2970, 2920, 2880, 2850, 2825 (CH_{Alk}); 1732 ($C=O$); 1628 ($C=N$); 1595, 1577, 1506, 1485, 1465, 1418, 1405, 1397, 1360 (Ar); 1310, 1285, 1270, 1201, 1188, 1160, 1150, 1144, 1133, 1095, 1078, 1034, 1016 ($C-O$); 880, 870, 845, 807, 795, 778, 763, 748, 680, 645, 620 (CH_{Ar}); 520 ($C-Cl$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (42000), 220 (30000), 228 (28000), 256 (15000), 290 (6000), 308 (7000), 350 (4000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.98 (CH_3O , с), 6.74-8.47 (C_6H_3 , C_6H_4 и $C_{10}H_7$, м), 8.56 ($=CH$, с).

4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксифенилметиле(1-нафтил)амин 3у. Выход 92%, т. пл. 130-131°C. Найдено (%): С 66.94, Н 3.82, N 2.89, Cl 15.32.

Вычислено для $C_{25}H_{17}NCl_2O_3$ (%): С 66.68, Н 3.80, N 3.11, Cl 15.75. М: найдено 433.1, вычислено 450.3. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3097, 3077, 3065, 3044, 3012 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2980, 2940, 2920, 2880, 2845, 2825 (CH_{Alk}); 1745 ($C=O$); 1625 ($C=N$); 1587, 1570, 1550, 1507, 1468, 1448, 1417, 1395, 1374, 1360 (Ar); 1315, 1280, 1263, 1236, 1196, 1169, 1149, 1124, 1086, 1031, 1015 ($C-O$); 877, 865, 825, 800, 772, 760, 720, 680, 655, 620 (CH_{Ar}); 570, 545 ($C-Cl$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 211 (50000), 230 (30000), 258 (15000), 290 (7000), 310 (7000), 348 (5000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.98 (CH_3O , с), 6.75-8.60 (2 x C_6H_3 и $C_{10}H_7$, м), 8.56 ($=CH$, с).

4-(4-Бромбензоилокси)-3-метоксифенилметил(1-нафтил)амин 3ф.

Выход 90%, т. пл. 139-140°C. Найдено (%): С 65.42, Н 4.08, N 2.87, Br 17.14. Вычислено для $C_{25}H_{18}NBrO_3$ (%): С 65.23, Н 3.94, N 3.04, Cl 17.36. М: найдено 447.7, вычислено 460.3. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3060, 3050, 3040, 3005 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2970, 2920, 2880, 2850, 2830 (CH_{Alk}); 1732 ($C=O$); 1628 ($C=N$); 1592, 1576, 1507, 1485, 1465, 1420, 1397, 1365 (Ar); 1310, 1285, 1266, 1202, 1145, 1132, 1076, 1035, 1012 ($C-O$); 880, 870, 855, 807, 795, 780, 765, 745, 680, 620 (CH_{Ar}); 560 ($C-Br$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (42000), 225 (32000), 258 (30000), 290 (9000), 310 (7000), 345 (5000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.98 (CH_3O , с), 6.75-8.45 (C_6H_3 , C_6H_4 и $C_{10}H_7$, м), 8.56 ($=CH$, с).

4-(2,4-Дихлорфеноксиацетилокси)-3-метоксифенилметил(1-нафтил)амин 3х. Выход 94%, т. пл. 115-116°C. Найдено (%): С 65.18, Н 4.11, N 2.71, Cl 14.45. Вычислено для $C_{26}H_{19}NCl_2O_4$ (%): С 65.01, Н 3.99, N 2.92, Cl 14.76. М: найдено 462.3, вычислено 480.3. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3095, 3065, 3020 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2955, 2925, 2910, 2880, 2850, 2820 (CH_{Alk}); 1795 ($C=O$); 1627 ($C=N$); 1597, 1565, 1507, 1482, 1459, 1435, 1417, 1396, 1370 (Ar); 1295, 1282, 1265, 1230, 1201, 1179, 1169, 1150, 1146, 1118, 1103, 1080, 1031 ($C-O$); 870, 840, 815, 800, 778, 766, 730, 715, 700, 790, 760 (CH_{Ar}); 580, 550 ($C-Cl$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (44000), 228 (28000), 260 (8000), 292 (7000), 310 (6000), 350 (4000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.97 (CH_3O , с), 5.04 (CH_2 , с), 6.75-8.45 (2 x C_6H_3 и $C_{10}H_7$, м), 8.55 ($=CH$, с).

4-(3-Нитробензоилокси)-3-метоксифенилметил(1-нафтил)амин 3ц.

Выход 93%, т. пл. 157-158°C. Найдено (%): С 70.71, Н 4.42, N 6.30. Вычислено для $C_{25}H_{18}N_2O_5$ (%): С 70.42, Н 4.25, N 6.57. М: найдено 408.3, вычислено 426.4. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3110, 3090, 3060, 3040, 3030, 3007 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2990, 2955, 2920, 2900, 2980, 2945 (CH_{Alk}); 1742 ($C=O$); 1628 ($C=N$); 1615, 1604, 1587, 1570, 1514, 1471, 1439, 1420, 1390, 1320 (Ar); 1297, 1282, 1252, 1227, 1195, 1161, 1116, 1108, 1094, 1076, 1025, 1014 ($C-O$); 1532, 1350 (NO_2); 870, 859, 810, 792, 774, 730, 713, 702, 655, 640, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (30000), 224 (50000), 258 (18000), 292 (5000), 310 (5000), 350 (4000). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.97 (CH_3O , с), 7.00-9.10 (C_6H_3 , C_6H_4 и $C_{10}H_7$, м), 8.54 ($=CH$, с).

4-(4-Нитробензоилокси)-3-метоксифенилметил(1-нафтил)амин 3д.

Выход 95%, т. пл. 204-205°C. Найдено (%): С 70.65, Н 4.37, N 6.39. Вычислено для $C_{25}H_{18}N_2O_5$ (%): С 70.42, Н 4.25, N 6.57. М: найдено 410.8, вычислено 426.4. ИК-

спектр (ν , см^{-1}): 3117, 3090, 3075, 3058, 3043, 3008 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2972, 2953, 2920, 2900, 2949 (CH_{Alk}); 1739 ($\text{C}=\text{O}$); 1625 ($\text{C}=\text{N}$); 1599, 1588, 1569, 1515, 1469, 1456, 1421, 1397, 1365, 1323 (Ar); 1309, 1280, 1256, 1229, 1193, 1155, 1150, 1147, 1124, 1067, 1029, 1014, 979 ($\text{C}-\text{O}$); 1515, 1344 (NO_2); 875, 852, 820, 810, 799, 775, 764, 720, 713, 650, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 212 (30000), 222 (48000), 260 (20000), 290 (5000), 308 (5000), 350 (4000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.99 (CH_3O , с), 6.75-8.50 (C_6H_3 , C_6H_4 и C_{10}H_7 , м), 8.60 ($=\text{CH}$, с).

4-Гидрокси-3-этоксифенилметил(1-нафтил)амин 4а. Выход 90%, т. пл. 138-139°C. Найдено (%): С 78.53, Н 6.04, N 4.62. Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (%): С 78.33, Н 5.88, N 4.81. М: найдено 275.9, вычислено 291.3. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3443 (OH); 3053, 3004 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2980, 2935, 2900, 2884 (CH_{Alk}); 1625 ($\text{C}=\text{N}$); 1597, 1570, 1512, 1440, 1401, 1381, 1350 (Ar); 1477 (CH_2); 1284, 1263, 1245, 1225, 1198, 1177, 1163, 1149, 1121, 1078, 1040, 1015, 974 ($\text{C}-\text{O}$); 877, 820, 798, 774, 743, 653 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (27000), 230 (26000), 260 (9000), 290 (7000), 310 (6000), 350 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 1.51 (CH_3 , т, $^3\text{J} = 6.9$ Гц), 4.28 (CH_2 , к, $^3\text{J} = 6.9$ Гц), 6.70 (OH , уш. с), 6.80-8.40 (C_6H_3 и C_{10}H_7 , м), 8.49 ($=\text{CH}$, с).

4-Ацетилокси-3-этоксифенилметил(1-нафтил)амин 4б. Выход 90%, т. пл. 120-121°C. Найдено (%): С 75.89, Н 5.75, N 4.03. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (%): С 75.66, Н 5.74, N 4.20. М: найдено 321.0, вычислено 333.4. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3079, 3047, 3020 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2984, 2960, 2950, 2926, 2900, 2884, 2850 (CH_{Alk}); 1764 ($\text{C}=\text{O}$); 1622 ($\text{C}=\text{N}$); 1600, 1585, 1568, 1509, 1423, 1394, 1364, 1338 (Ar); 1475 (CH_2); 1312, 1293, 1261, 1201, 1174, 1163, 1115, 1102, 1088, 1041, 1013, 974 ($\text{C}-\text{O}$); 884, 867, 836, 819, 796, 775, 729, 664, 650, 621 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (28000), 230 (25000), 260 (9000), 290 (6000), 310 (6000), 350 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 1.48 (CH_3 , т, $^3\text{J} = 6.7$ Гц), 2.38 (CH_3CO , с), 4.23 (CH_2 , к, $^3\text{J} = 6.7$ Гц), 6.95-8.40 (C_6H_3 и C_{10}H_7 , м), 8.49 ($=\text{CH}$, с).

4-н-Бутироилокси-3-этоксифенилметил(1-нафтил)амин 4в. Выход 94%, т. пл. 36-37°C. Найдено (%): С 76.80, Н 6.52, N 3.63. Вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (%): С 76.43, Н 6.41, N 3.88. М: найдено 347.2, вычислено 361.4. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3056 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2975, 2934, 2901, 2875 (CH_{Alk}); 1762 ($\text{C}=\text{O}$); 1627 ($\text{C}=\text{N}$); 1599, 1588, 1571, 1507, 1458, 1430, 1394, 1362, 1343 (Ar); 1477 (CH_2); 1311, 1276, 1263, 1245, 1227, 1173, 1145, 1120, 1094, 1078, 1041, 1015, 974 ($\text{C}-\text{O}$); 880, 870, 831, 811, 793, 774, 655, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (27000), 228 (27000), 260 (9000), 290 (5000), 310 (5000), 345 (5000). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 1.06 (CH_3 , т, $^3\text{J} = 5.2$ Гц), 1.48 (CH_3 , т, $^3\text{J} = 6.7$ Гц), 1.68 (CH_2 , м), 2.55 (CH_2 , т, $^3\text{J} = 5.2$ Гц), 4.24 (CH_2 , к, $^3\text{J} = 6.7$ Гц), 6.95-8.35 (C_6H_3 и C_{10}H_7 , м), 8.49 ($=\text{CH}$, с).

4-изо-Бутироилокси-3-этоксифенилметил(1-нафтил)амин 4г. Выход 90%, т. пл. 61-62°C. Найдено (%): С 76.79, Н 6.57, N 3.55. Вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (%): С 76.43, Н 6.41, N 3.88. М: найдено 342.7, вычислено 361.4. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3056 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2979, 2936, 2900, 2876 (CH_{Alk}); 1761 ($\text{C}=\text{O}$);

1627 (C=N); 1599, 1588, 1571, 1506, 1430, 1393, 1360, (Ar); 1469 (CH₂); 1313, 1290, 1280, 1263, 1228, 1200, 1173, 1160, 1121, 1093, 1041, 1015, 973 (C-O); 865, 793, 773, 740, 655, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (26000), 228 (27000), 260 (9000), 290 (5000), 310 (5000), 347 (5000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 1.36 [(CH₃)₂C, д, ³J = 7.4 Гц], 1.47 (CH₃, т, ³J = 6.7 Гц), 2.90 (CH, квинтет, ³J = 7.4 Гц), 4.24 (CH₂, к, ³J = 6.7 Гц), 6.94-8.37 (C₆H₃ и C₁₀H₇, м), 8.50 (=CH, с).

4-Сукциноилокси-3-этоксифенилметил(1-нафтил)амин 4д. Выход 94%, т. пл. 157-158°C. Найдено (%): С 76.13, Н 5.51, N 4.06. Вычислено для C₄₂H₃₆N₂O₆ (%): С 75.89, Н 5.46, N 4.21. М: найдено 643.1, вычислено 664.8. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3060, 3050, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2990, 2980, 2920, 2900, 2880 (CH_{Alk}); 1762 (C=O); 1628 (C=N); 1600, 1586, 1573, 1510, 1425, 1392, 1350 (Ar); 1480, 1455 (CH₂); 1304, 1294, 1230, 1200, 1176, 1165, 1118, 1080, 1043, 1015, 985 (C-O); 860, 840, 815, 792, 772, 720, 670, 655, 620 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (51000), 230 (50000), 260 (18000), 286 (9000), 310 (10000), 345 (9000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 1.47 (2 x CH₃, т, ³J = 6.7 Гц), 3.13 [(CH₂)₂, с], 4.24 (2 x CH₂, к, ³J = 6.7 Гц), 6.90-8.40 (2 x C₆H₃ и 2 x C₁₀H₇, м), 8.50 (=CH, с).

4-Бензоилокси-3-этоксифенилметил(1-нафтил)амин 4е. Выход 91%, т. пл. 78-79°C. Найдено (%): С 79.16, Н 5.41, N 3.28. Вычислено для C₂₆H₂₁NO₃ (%): С 78.94, Н 5.35, N 3.54. М: найдено 376.3, вычислено 395.5. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3085, 3060, 3040, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2990, 2980, 2960, 2920, 2880, 2835 (CH_{Alk}); 1731 (C=O); 1627 (C=N); 1597, 1572, 1508, 1480, 1450, 1431, 1391, 1380, 1340 (Ar); 1315, 1282, 1263, 1227, 1200, 1173, 1163, 1148, 1121, 1080, 1060, 1045, 1024, 981 (C-O); 870, 865, 807, 798, 780, 764, 697, 681, 670, 617 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (41000), 223 (40000), 260 (21000), 290 (9000), 310 (7000), 345 (5000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 1.36 (CH₃, т, ³J = 6.7 Гц), 4.23 (CH₂, к, ³J = 6.7 Гц), 6.94-8.35 (C₆H₃, C₆H₅ и C₁₀H₇, м), 8.52 (=CH, с).

4-(4-Метилбензоилокси)-3-этоксифенилметил(1-нафтил)амин 4ж. Выход 93%, т. пл. 112-113°C. Найдено (%): С 79.48, Н 5.82, N 3.16. Вычислено для C₂₇H₂₃NO₃ (%): С 79.20, Н 5.66, N 3.42. М: найдено 394.3, вычислено 409.5. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3100, 3075, 3060, 3045, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2980, 2960, 2920, 2880, 2850, 2830 (CH_{Alk}); 1727 (C=O); 1630 (C=N); 1615, 1602, 1585, 1570, 1520, 1510, 1480, 1420, 1390 (Ar); 1465 (CH₂); 1316, 1295, 1268, 1220, 1200, 1173, 1165, 1115, 1074, 1044, 1015, 980 (C-O); 880, 870, 840, 820, 810, 795, 772, 746, 690 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (42000), 227 (34000), 257 (25000), 290 (7000), 310 (6000), 350 (4000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 1.35 (CH₃, т, ³J = 6.6 Гц), 2.51 (CH₃, с), 4.22 (CH₂, к, ³J = 6.6 Гц), 6.70-8.40 (C₆H₃, C₆H₄ и C₁₀H₇, м), 8.52 (=CH, с).

4-(2-Хлорбензоилокси)-3-этоксифенилметил(1-нафтил)амин 4з. Выход 94%, т. пл. 77-78°C. Найдено (%): С 72.93, Н 4.88, N 2.90, Cl 7.97. Вычислено для C₂₆H₂₀ClNO₃ (%): С 72.64, Н 4.69, N 3.26, Cl 8.25. М: найдено 399.6, вычислено 429.9. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3085, 3060, 3045, 3005 (=CH и CH_{Ar}); 2980, 2955, 2920, 2900, 2875, 2850 (CH_{Alk}); 1756 (C=O); 1624 (C=N); 1600, 1587,

1571, 1508, 1474, 1434, 1420, 1392, 1350 (Ar); 1468 (CH₂); 1315, 1293, 1263, 1242, 1228, 1195, 1164, 1115, 1096, 1039, 1015, 980 (C-O); 880, 860, 820, 794, 768, 746, 735, 705, 650 (CH_{Ar}); 560 (C-Cl). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (34000), 220 (30000), 228 (30000), 258 (14000), 290 (6000), 310 (6000), 350 (4000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 1.36 (CH₃, т, ³J = 6.7 Гц), 4.24 (CH₂, к, ³J = 6.7 Гц), 6.75-8.48 (C₆H₃, C₆H₄ и C₁₀H₇, м), 8.53 (=CH, с).

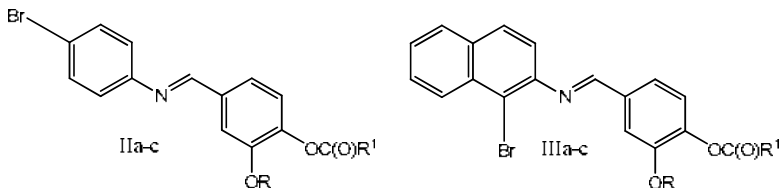
4-(4-Хлорбензоилокси)-3-этоксифенилметилена(1-нафтил)амин 4и.

Выход 92%, т. пл. 131-132°C. Найдено (%): С 72.82, Н 4.73, N 3.20, Cl 8.00. Вычислено для C₂₆H₂₀NCIO₃ (%): С 72.64, Н 4.69, N 3.26, Cl 8.25. М: найдено 407.8, вычислено 429.9. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3100, 3080, 3060, 3050, 3040, (=CH и CH_{Ar}); 2985, 2970, 2940, 2900, 2880, 2870, 2845, (CH_{Alk}); 1729 (C=O); 1630 (C=N); 1601, 1589, 1560, 1512, 1480, 1445, 1420, 1400, 1395, 1350, 1340 (Ar); 1462 (CH₂); 1315, 1296, 1263, 1200, 1170, 1116, 1105, 1092, 1072, 1045, 1014, 978 (C-O); 880, 870, 847, 830, 825, 795, 774, 752, 680, 650, 620 (CH_{Ar}); 520 (C-Cl). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (41000), 220 (30000), 227 (29000), 255 (15000), 290 (6000), 308 (6000), 350 (4000). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 1.36 (CH₃, т, ³J = 6.7 Гц), 4.22 (CH₂, к, ³J = 6.7 Гц), 6.95-8.40 (C₆H₃, C₆H₄ и C₁₀H₇, м), 8.52 (=CH, с).

Более подробно материалы подглавы 3.16. изложены в работах [40, 81].

3.17. Азометины – производные 4-броманилина и 1-бром-2-нафтиламина

4-Броманилин и 1-бром-2-нафтиламин находят применение в качестве исходных соединений в синтезе некоторых анилиновых красителей и медицинских препаратов.



II, III, R = Me, R¹ = Me (а), CH₂Ph (б), CH₂CHMeC₆H₅ (в), (CH₂)₂OC₆H₄Me-4 (г), C₆H₅ (д), C₆H₄Me-4 (е), C₆H₄Cl-2 (ж), C₆H₄Cl-4 (з), C₆H₃Cl₂-2,4 (и), CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 (к), C₆H₄Br-4 (л), CHBrCHBrC₆H₅ (м), C(O)C₆H₄NO₂-3 (н); R = Et, R¹ = Me (о), C₆H₅ (п), C₆H₄Me-4 (р), C₆H₄Cl-2 (с).

Разработан препаративный синтез ранее неизвестных галогенсодержащих ароматических азометинов, полученных конденсацией сложных эфиров ванилина и ваниляля с 4-броманилином и 1-бром-2-нафтиламином в абсолютном метаноле при температуре кипения растворителя. Нами синтезированы галогенсодержащие ароматические азометины (IIa-с, IIIa-с) с препаративными выходами 90-94%. Реакция завершалась за 1.5-2 ч, протекала в мягких условиях без применения

катализаторов, что способствовало сохранению лабильной сложноэфирной группы.

Таблица 27.

Свойства галогенсодержащих азометинов (Па-с, Ша-с).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			
			С	Н	N	Hlg
Па	92	92-93	55.43	4.19	3.87	22.68
Пб	90	98-99	62.47	4.39	2.98	18.57
Пв	90	90-91	64.07	5.11	2.86	17.32
Пг	92	108-109	61.84	5.03	2.90	16.89
Пд	93	145-146	61.73	4.12	3.22	19.08
Пе	95	155-156	62.51	4.37	3.06	18.54
Пж	93	102-103	57.09	3.62	2.96	25.77
Пз	92	156-157	57.03	3.60	2.88	25.81
Пи	94	120-121	52.94	3.13	2.81	31.19
Пк	93	146-147	52.13	3.29	2.60	29.42
Пл	93	169-170	51.85	3.23	2.59	32.33
Пм	90	111-112	46.57	3.18	2.17	39.97
Пн	90	132-133	55.78	3.44	5.90	17.32
По	90	86-87	56.59	4.63	3.56	21.88
Пп	94	153-154	62.53	4.42	2.98	18.60
Пр	93	146-147	63.34	4.73	2.91	17.96
Пс	90	102-103	57.92	3.94	2.90	24.87
Ша	90	113-114	60.52	4.17	3.34	19.86
Шб	92	106-107	66.08	4.43	2.78	16.67
Шв	90	103-104	67.21	5.03	2.62	15.67
Шг	91	73-74	65.08	4.88	2.47	15.03
Шд	93	173-174	65.82	4.12	2.80	16.98
Ше	90	182-183	66.11	4.35	2.64	16.58
Шж	93	134-135	60.87	3.54	2.71	22.94
Шз	92	186-187	60.91	3.53	2.65	23.04
Ши	92	128-129	57.06	3.18	2.34	28.07
Шк	93	127-128	56.12	3.42	2.28	26.59
Шл	93	177-178	56.03	3.32	2.37	29.20
Шм	90	146-147	50.28	3.22	1.97	36.94
Шн	91	183-184	59.81	3.62	5.33	15.59
Шо	92	63-64	61.37	4.53	3.19	19.13
Шп	90	122-123	66.09	4.38	2.70	16.51
Шр	90	147-148	66.63	4.72	2.67	16.07
Шс	92	62-63	61.52	3.79	2,64	22.35

Продолжение таблицы 27.

№	Формула	Вычислено, %				М	
		С	Н	Н	Нlg	найдено	вычислено
Па	$C_{16}H_{14}NBrO_3$	55.91	4.05	4.02	22.95	337.7	348.2
Пб	$C_{22}H_{18}NBrO_3$	62.28	4.28	3.30	18.83	416.1	424.3
Пв	$C_{24}H_{22}NBrO_3$	63.73	4.90	3.10	17.66	441.8	452.3
Пг	$C_{24}H_{22}NBrO_4$	61.55	4.73	2.99	17.06	456.9	468.3
Пд	$C_{21}H_{16}NBrO_3$	61.48	3.93	3.41	19.48	394.6	410.3
Пе	$C_{22}H_{18}NBrO_3$	62.28	4.28	3.30	18.83	418.3	424.3
Пж	$C_{21}H_{15}NBrClO_3$	56.72	3.40	3.15	25.94	432.5	444.7
Пз	$C_{21}H_{15}NBrClO_3$	56.72	3.40	3.15	25.94	434.0	444.7
Пи	$C_{21}H_{14}NBrCl_2O_3$	52.64	2.94	2.92	31.47	363.4	479.2
Пк	$C_{22}H_{16}NBrCl_2O_4$	51.90	3.17	2.75	29.62	484.9	509.2
Пл	$C_{21}H_{15}NBr_2O_3$	51.56	3.09	2.86	32.67	478.2	489.2
Пм	$C_{23}H_{18}NBr_3O_3$	46.34	3.04	2.35	40.21	580.4	596.1
Пн	$C_{21}H_{15}N_2BrO_5$	55.40	3.32	6.15	17.55	447.1	455.3
По	$C_{17}H_{16}NBrO_3$	56.37	4.45	3.87	22.06	350.8	362.2
Пп	$C_{22}H_{18}NBrO_3$	62.28	4.28	3.30	18.83	413.7	424.3
Пр	$C_{23}H_{20}NBrO_3$	63.03	4.60	3.20	18.23	422.8	423.3
Пс	$C_{22}H_{17}NBrClO_3$	57.60	3.74	3.05	25.15	443.0	458.7
Пиа	$C_{20}H_{16}NBrO_3$	60.32	4.05	3.52	20.06	381.5	398.3
Пиб	$C_{26}H_{20}NBrO_3$	65.83	4.25	2.95	16.84	462.8	474.4
Пив	$C_{28}H_{24}NBrO_3$	66.94	4.81	2.79	15.90	486.3	502.4
Пиг	$C_{28}H_{24}NBrO_4$	64.87	4.67	2.70	15.41	503.9	518.4
Пид	$C_{25}H_{18}NBrO_3$	65.23	3.94	3.04	17.36	445.6	460.3
Пие	$C_{26}H_{20}NBrO_3$	65.83	4.25	2.95	16.84	466.3	474.4
Пиж	$C_{25}H_{17}NBrClO_3$	60.69	3.46	2.83	23.32	478.7	494.8
Пиз	$C_{25}H_{17}NBrClO_3$	60.69	3.46	2.83	23.32	484.2	494.8
Пии	$C_{25}H_{16}NBrCl_2O_3$	56.74	3.05	2.65	28.50	508.9	529.2
Пик	$C_{26}H_{18}NBrCl_2O_4$	55.84	3.24	2.50	26.97	540.4	559.2
Пил	$C_{25}H_{17}NBr_2O_3$	55.69	3.18	2.60	29.64	524.0	539.2
Пим	$C_{27}H_{20}NBr_3O_3$	50.19	3.12	2.17	37.10	620.1	646.2
Пин	$C_{25}H_{17}N_2BrO_5$	59.42	3.39	5.54	15.81	488.7	505.3
Пию	$C_{21}H_{18}NBrO_3$	61.18	4.40	3.40	19.38	403.6	412.3
Пип	$C_{26}H_{20}NBrO_3$	65.83	4.25	2.95	16.84	464.8	474.4
Пир	$C_{27}H_{22}NBrO_3$	66.40	4.54	2.87	16.36	465.2	488.4
Пис	$C_{26}H_{19}NBrClO_3$	61.38	3.76	2.75	22.67	495.5	508.8

Таблица 28.

Данные ИК, УФ, и ЯМР¹ Н спектров галогенсодержащих азометинов (Па-с, Ша-с).

№	Спектр ЯМР ¹ Н, δ, м, д.	ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} , нм (ε 10 ⁻³)
Па	2.35 с (3Н, Ме), 3.93 с (3Н, МеО), 7.00-7.66 м (7Н, С ₆ Н ₄ и С ₆ Н ₃), 8.35 с (1Н, =СН)	3100, 3080, 3060, 3020 (СН _{Ar} и =СН); 2985, 2970, 2935, 2923, 2880, 2845 (СН _{Alk}); 1753 (С=О); 1625 (С=Н); 1596, 1575, 1504, 1482, 1459, 1416, 1371 (Ar); 1277, 1215, 1195, 1149, 1114, 1067, 1033, 1006 (С-О); 874, 852, 833, 797, 760, 749, 704, 680, 630, 615, 600 (СН _{Ar}); 516 (С-Br)	205 (24000), 225 (23000), 268 (17000), 320 (17000)
Пб	3.80 с (2Н, СН ₂), 3.94 с (3Н, МеО), 7.00-7.64 м (12Н, С ₆ Н ₅ , С ₆ Н ₄ и С ₆ Н ₃), 8.37 с (1Н, =СН)	3080, 3070, 3030, 3005 (СН _{Ar} и =СН); 2980, 2920, 2850 (СН _{Alk}); 1752 (С=О); 1624 (С=Н); 1597, 1580, 1504, 1482, 1467, 1453, 1416, 1369 (Ar); 1277, 1229, 1218, 1201, 1188, 1155, 1126, 1103, 1070, 1029, 1004 (С-О); 873, 831, 800, 752, 730, 706, 670, 640, 620 (СН _{Ar}); 516 (С-Br)	206 (30000), 224 (24000), 268 (18000), 320 (18000)
Пв	1.45 д (3Н, Ме), 2.90-3.05 м (2Н, СН ₂), 3.33-3.65 м (1Н, СН), 3.87 с (3Н, МеО), 6.93-7.70 м (12Н, С ₆ Н ₅ , С ₆ Н ₄ и С ₆ Н ₃), 8.38 с (1Н, =СН)	3090, 3074, 3030, 3004 (СН _{Ar} и =СН); 2967, 2923, 2875, 2850 (СН _{Alk}); 1753 (С=О); 1625 (С=Н); 1599, 1589, 1577, 1509, 1483, 1460, 1450, 1416, 1400, 1360, 1370, 1350 (Ar); 1310, 1292, 1262, 1230, 1216, 1194, 1156, 1138, 1113, 1080, 1069, 1028, 1008 (С-О); 862, 825, 805,	207 (29000), 224 (25000), 267 (18000), 320 (17000)

		761, 698, 665, 610 (CH _{Ar}); 523 (C-Br)	
Иг	2.30 (3H, Me), 3.08 т (2H, CH ₂ O), 3.87 с (3H, MeO), 4.38 т (2H, CH ₂), 6.98-7.66 м (11H, 2C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.38 с (1H, =CH)	3090, 3080, 3067, 3030, 3002 (CH _{Ar} и =CH); 2985, 2921, 2890, 2845 (CH _{Alk}); 1750 (C=O); 1625 (C=N); 1599, 1580, 1509, 1482, 1463, 1415, 1393, 1366 (Ar); 1279, 1260, 1220, 1200, 1165, 1149, 1116, 1070, 1046, 1032, 1009, 968 (C-O); 872, 860, 827, 818, 804, 751, 740, 705, 680, 650, 617 (CH _{Ar}); 510 (C-Br)	206 (31000), 222 (28000), 268 (17000), 320 (17000)
Ид	3.93 с (3H, Me), 7.05-7.80 м, 8.17-8.35 м (12H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.45 с (1H, =CH)	3090, 3080, 3061, 3007 (CH _{Ar} и =CH); 2971, 2933, 2877, 2846, 2830 (CH _{Alk}); 1730 (C=O); 1624 (C=N); 1596, 1580, 1507, 1490, 1484, 1463, 1451, 1417, 1371 (Ar); 1276, 1267, 1251, 1213, 1202, 1181, 1152, 1117, 1082, 1064, 1038, 1024, 1005 (C-O); 876, 860, 830, 800, 750, 705, 680, 625 (CH _{Ar}); 513 (C-Br)	204 (40000), 222 (38000), 262 (29000), 320 (18000)
Ие	2.45 с (3H, Me), 3.92 с (3H, CH ₃ O), 7.00-8.16 м (11H, 2C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.44 с (1H, =CH)	3085, 3075, 3055, 3045, 3010 (CH _{Ar} и =CH); 2970, 2931, 2880, 2845, 2830 (CH _{Alk}); 1731 (C=O); 1626 (C=N); 1611, 1597, 1579, 1507, 1483, 1465, 1453, 1418, 1377 (Ar); 1273, 1259, 1216, 1199, 1179, 1153, 1122, 1071, 1036, 1019, 1006 (C-O); 875, 860, 832, 785, 747, 705, 690, 665, 620 (CH _{Ar}); 515 (C-Br)	207 (40000), 223 (34000), 260 (36000), 322 (19000)
Иж	3.93 с (3H, Me), 7.00-8.25 м (11H, 2C ₆ H ₄ и	3080, 3067, 3040, 3003 (CH _{Ar} и =CH); 2970, 2933,	206 (44000), 220 (30000),

	C_6H_3), 8.46 с (1H, =CH)	2880, 2845, 2830 (CH_{Alk}); 1746 (C=O); 1627 (C=N); 1591, 1506, 1481, 1461, 1435, 1417, 1400, 1370 (Ar); 1279, 1239, 1214, 1197, 1149, 1124, 1097, 1070, 1035, 1030, 1007 (C-O); 865, 855, 826, 785, 740, 710, 685, 660, 645, 620 (CH_{Ar}); 550 (C-Cl); 511 (C-Br)	258 (22000), 320 (18000)
Из	3.91 с (3H, Me), 7.05-7.75 м, 8.08-8.20 м (11H, $2C_6H_4$ и C_6H_3), 8.43 с (1H, =CH)	3100, 3090, 3080, 3070, 3045, 3010 (CH_{Ar} и =CH); 2985, 2940, 2870, 2840, 2825 (CH_{Alk}); 1744 (C=O); 1631 (C=N); 1600, 1589, 1580, 1509, 1480, 1463, 1450, 1416, 1398, 1370 (Ar); 1317, 1293, 1258, 1250, 1219, 1197, 1158, 1118, 1089, 1067, 1031, 1007, 976 (C-O); 877, 848, 827, 820, 768, 752, 740, 707, 680, 665, 610 (CH_{Ar}); 560 (C-Cl); 513 (C-Br)	205 (40000), 223 (29000), 260 (15000), 319 (19000)
Пи	3.91 с (3H, Me), 7.00-7.70 м, 8.00-8.50 м (10H, C_6H_4 и $2C_6H_3$), 8.45 с (1H, =CH)	3100, 3085, 3060, 3030, 3010 (CH_{Ar} и =CH); 2970, 2928, 2880, 2830 (CH_{Alk}); 1717 (C=O); 1630 (C=N); 1590, 1508, 1480, 1465, 1450, 1420, 1400, 1380 (Ar); 1277, 1250, 1241, 1210, 1200, 1152, 1140, 1124, 1102, 1070, 1040, 1033, 1003, 970 (C-O); 870, 859, 840, 820, 810, 795, 759, 705, 680, 670, 617 (CH_{Ar}); 545, 555 (C-Cl); 514 (C-Br)	209 (48000), 224 (28000), 260 (25000), 321 (18000)
Пк	3.92 с (3H, Me), 5.02 с (2H, CH_2), 6.85-7.65 м	3100, 3085, 3070, 3030, 3000 (CH_{Ar} и =CH); 2980,	205 (44000), 223 (24000),

	(10H, C ₆ H ₄ и 2C ₆ H ₃), 8.40 с (1H, =CH)	2923, 2870, 2853 (CH _{Alk}); 1769 (C=O); 1627 (C=N); 1503, 1481, 1464, 1429, 1415, 1394, 1375 (Ar); 1303, 1278, 1259, 1239, 1214, 1197, 1176, 1146, 1115, 1088, 1071, 1045, 1031, 1005, 975 (C-O); 865, 855, 833, 820, 806, 752, 716, 700, 655, 646, 618 (CH _{Ar}); 555, 560 (C-Cl); 515 (C-Br)	266 (18000), 295 (17000), 320 (17000)
IIл	3.93 с (3H, Me), 7.05- 8.15 м (11H, 2C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.46 с (1H, =CH)	3097, 3085, 3080, 3065, 3047, 3010 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2940, 2910, 2880, 2840 (CH _{Alk}); 1743 (C=O); 1631 (C=N); 1600, 1586, 1509, 1480, 1463, 1450, 1415, 1396, 1364 (Ar); 1318, 1293, 1257, 1218, 1197, 1158, 1118, 1068, 1031, 1007, 975 (C-O); 876, 855, 845, 830, 820, 768, 749, 730, 710, 700, 680, 660, 613 (CH _{Ar}); 515 (C-Br)	205 (40000), 222 (30000), 260 (38000), 320 (20000)
IIм	2.23 д (1H, CH), 3.93 с (3H, Me), 4.95-5.72 м (1H, CH), 6.90-8.55 м (12H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.40 с (1H, =CH)	3085, 3065, 3030, 3010 (CH _{Ar} и =CH); 2970, 2930, 2880, 2850, 2820 (CH _{Alk}); 1731 (C=O); 1625 (C=N); 1599, 1576, 1505, 1482, 1460, 1449, 1416, 1372 (Ar); 1279, 1221, 1194, 1182, 1150, 1124, 1072, 1035, 1005, 970 (C-O); 870, 860, 837, 828, 763, 755, 700, 689, 665, 620, 605, 600 (CH _{Ar}); 510, 515 (C-Br)	208 (30000), 225 (25000), 266 (20000), 320 (18000)
IIн	3.94 с (3H, Me), 7.00- 9.08 м (11H, 2C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.44 с (1H, =CH)	3106, 3085, 3070, 3045, 3020, 3000 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2940, 2920, 2880, 2870, 2850, 2820 (CH _{Alk});	205 (27000), 221 (45000), 260 (27000), 318 (20000)

		1756 (C=O); 1627 (C=N); 1596, 1507, 1479, 1460, 1451, 1414, 1375, 1321 (Ar); 1533, 1346 (NO ₂); 1290, 1282, 1251, 1215, 1198, 1150, 1121, 1099, 1065, 1056, 1032, 1005, 980 (C-O); 860, 854, 825, 813, 770, 760, 745, 713, 660, 650, 630, 620 (CH _{Ar}); 515 (C-Br)	
По	1.35 т (3H, Me), 2.35 с [3H, MeC(O)], 4.08 к (2H, CH ₂), 6.98-7.64 м (7H, C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.34 с (1H, =CH)	3080, 3070, 3045, 3025 (CH _{Ar} и =CH); 2983, 2973, 2925, 2900, 2878, 2855, 2820 (CH _{Alk}); 1745 (C=O); 1625 (C=N); 1600, 1590, 1579, 1507, 1485, 1431, 1392, 1367 (Ar); 1279, 1226, 1190, 1159, 1120, 1100, 1070, 1043, 1006 (C- O); 870, 845, 837, 760, 740, 705, 685, 625, 614, 600 (CH _{Ar}); 512 (C-Br)	205 (25000), 225 (24000), 270 (18000), 320 (18000)
Пп	1.36 т (3H, Me), 4.10 к (2H, CH ₂), 7.04-8.34 м (12H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.44 с (1H, =CH)	3090, 3080, 3070, 3030, 3006 (CH _{Ar} и =CH); 2990, 2980, 2927, 2900, 2880, 2845 (CH _{Alk}); 1731 (C=O); 1626 (C=N); 1600, 1593, 1570, 1508, 1481, 1440, 1431, 1390, 1380 (Ar); 1310, 1281, 1270, 1259, 1215, 1197, 1160, 1121, 1084, 1066, 1042, 1025, 1006 (C-O); 875, 855, 832, 797, 770, 704, 685, 620 (CH _{Ar}); 514 (C-Br)	205 (40000), 223 (37000), 262 (30000), 320 (18000)
Пр	1.36 т (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 4.08 к (2H, CH ₂), 7.98-8.16 м (11H, 2C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.43 с (1H, =CH)	3090, 3080, 3060, 3040, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2990, 2940, 2920, 2890, 2870, 2850 (CH _{Alk}); 1733 (C=O); 1621 (C=N); 1608, 1599,	206 (40000), 223 (35000), 260 (35000), 320 (20000)

		1580, 1570, 1510, 1482, 1440, 1421, 1396, 1350 (Ar); 1317, 1289, 1263, 1251, 1216, 1195, 1176, 1162, 1115, 1061, 1042, 1016, 1004, 980 (C-O); 873, 865, 855, 844, 833, 805, 770, 746, 715, 705, 690, 670, 635, 620, 610 (CH _{Ar}); 516 (C-Br)	
IIc	1.38 т (3H, Me), 4.12 к (2H, CH ₂), 7.02-8.26 м (11H, 2C ₆ H ₄ и C ₆ H ₃), 8.45 с (1H, =CH)	3090, 3060, 3040, 3030, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2990, 2980, 2065, 2930, 2900, 2857 (CH _{Alk}); 1740 (C=O); 1624 (C=N); 1591, 1574, 1504, 1481, 1470, 1429, 1394, 1373 (Ar); 1300, 1277, 1260, 1243, 1212, 1184, 1155, 1140, 1119, 1093, 1070, 1033, 1003, 978 (C-O); 867, 850, 840, 820, 800, 790, 762, 748, 731, 710, 690, 663, 648, 613 (CH _{Ar}); 555 (C-Cl); 519 (C-Br)	206 (45000), 220 (30000), 260 (20000), 320 (20000)
IIa	2.38 с (3H, Me), 3.96 с (3H, MeO), 7.05-8.40 м (9H, C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.44 с (1H, =CH)	3090, 3080, 3060, 3040, 3020, 3005 (CH _{Ar} и =CH); 2960, 2930, 2880, 2855, 2830 (CH _{Alk}); 1758 (C=O); 1627 (C=N); 1615, 1590, 1550, 1503, 1462, 1455, 1449, 1417, 1393, 1365, 1340, 1330 (Ar); 1277, 1259, 1212, 1188, 1150, 1119, 1034, 1015, 990 (C-O); 906, 860, 840, 824, 805, 780, 760, 744, 730, 675, 660, 620, 605 (CH _{Ar}); 520 (C-Br)	205 (23000), 230 (41000), 245 (24000), 270 (23000), 310 (10000), 330 (9000)
IIIб	3.84 с (2H, CH ₂), 3.96 с (3H, MeO), 7.04-8.40 м	3090, 3080, 3060, 3040, 3030, 3007 (CH _{Ar} и =CH);	207 (30000), 228 (42000),

	(14H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.44 с (1H, =CH)	2980, 2940, 2925, 2880, 2855, 2825 (CH _{Alk}); 1762 (C=O); 1630 (C=N); 1617, 1590, 1560, 1508, 1497, 1465, 1456, 1417, 1398, 1361, 1340, 1330 (Ar); 1281, 1260, 1222, 1210, 1199, 1155, 1130, 1029 (C-O); 860, 830, 810, 800, 780, 770, 746, 735, 725, 701, 670, 650, 620 (CH _{Ar}); 520 (C-Br)	245 (25000), 270 (25000), 310 (10000), 330 (9000)
IIIв	1.48 д (3H, Me), 2.92-3.10 м (2H, CH ₂), 3.36-3.70 м (1H, CH), 3.95 с (3H, MeO), 7.00-8.40 м (14H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.44 с (1H, =CH)	3090, 3053, 3023, 3000 (CH _{Ar} и =CH); 2956, 2926, 2880, 2860, 2820 (CH _{Alk}); 1756 (C=O); 1634 (C=N); 1618, 1591, 1557, 1504, 1496, 1463, 1451, 1417, 1397, 1331 (Ar); 1310, 1277, 1263, 1224, 1190, 1160, 1136, 1123, 1074, 1021, 976 (C-O); 862, 825, 810, 780, 761, 744, 699, 660, 650, 620 (CH _{Ar}); 525 (C-Br)	206 (30000), 227 (43000), 244 (25000), 270 (25000), 310 (10000), 330 (10000)
IIIг	2.34 (3H, Me), 3.12 т (2H, CH ₂ O), 3.96 с (3H, MeO), 4.42 т (2H, CH ₂), 6.98-8.40 м (13H, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.46 с (1H, =CH)	3100, 3075, 3050, 3030, 3000 (CH _{Ar} и =CH); 2960, 2923, 2854 (CH _{Alk}); 1758 (C=O); 1630 (C=N); 1615, 1600, 1588, 1560, 1509, 1463, 1417, 1400, 1392, 1370, 1340, 1329 (Ar); 1310, 1278, 1260, 1243, 1222, 1203, 1174, 1151, 1117, 1034, 980 (C-O); 880, 870, 809, 780, 760, 745, 725, 700, 665, 655, 620, 610 (CH _{Ar}); 519 (C-Br)	204 (30000), 227 (45000), 245 (25000), 270 (24000), 310 (10000), 330 (8000)
IIIд	3.96 с (3H, Me), 7.10-8.45 м (14H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.46 с (1H, =CH)	3100, 3065, 3055, 3040, 3002 (CH _{Ar} и =CH); 2962, 2923, 2880, 2852, 2825	205 (38000), 226 (55000), 255 (35000),

	=CH)	(CH _{Alk}); 1731 (C=O); 1629 (C=N); 1613, 1600, 1587, 1554, 1504, 1466, 1451, 1416, 1384, 1340, 1327 (Ar); 1315, 1274, 1253, 1220, 1203, 1193, 1170, 1160, 1155, 1118, 1080, 1060, 1033, 1024, 1000, 982 (C-O); 872, 810, 776, 770, 744, 720, 712, 677, 661, 650, 615, 605 (CH _{Ar}); 528 (C-Br)	270 (25000), 310 (10000), 330 (10000)
IIIe	2.50 с (3H, Me), 3.96 с (3H, CH ₃ O), 7.06-8.40 м (13H, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.46 с (1H, =CH)	3080, 3055, 3040, 3030, 3002 (CH _{Ar} и =CH); 2960, 2940, 2915, 2880, 2845, 2825 (CH _{Alk}); 1728 (C=O); 1629 (C=N); 1608, 1600, 1587, 1570, 1500, 1463, 1417, 1385, 1340, 1330 (Ar); 1315, 1270, 1253, 1220, 1198, 1174, 1165, 1151, 1120, 1073, 1017, 976 (C-O); 879, 870, 840, 828, 808, 790, 760, 741, 731, 690, 660, 650, 630, 605 (CH _{Ar}); 525 (C-Br)	207 (40000), 227 (50000), 245 (28000), 264 (38000), 310 (12000), 330 (11000)
IIIж	3.99 с (3H, Me), 7.12-8.50 м (13H, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.45 с (1H, =CH)	3080, 3059, 3040, 3004 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2937, 2920, 2890, 2870, 2850, 2840, 2820 (CH _{Alk}); 1756 (C=O); 1630 (C=N); 1618, 1600, 1585, 1560, 1508, 1494, 1465, 1444, 1430, 1417, 1380, 1340, 1331 (Ar); 1314, 1292, 1281, 1259, 1242, 1222, 1195, 1155, 1109, 1093, 1030, 982 (C-O); 877, 868, 831, 820, 799, 767, 760, 747, 733, 706, 667, 653, 620 (CH _{Ar}); 557 (C-Cl); 520 (C-Br)	206 (42000), 220 (32000), 230 (45000), 247 (30000), 270 (25000), 310 (10000), 330 (9000)

IIIз	3.98 с (3H, Me), 7.10-8.50 м (13H, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.45 с (1H, =CH)	3064, 3055, 3000 (CH _{Ar} и =CH); 2972, 2937, 2920, 2880, 2840, 2820 (CH _{Alk}); 1731 (C=O); 1630 (C=N); 1615, 1588, 1556, 1505, 1498, 1487, 1465, 1452, 1416, 1399, 1385, 1340, 1331 (Ar); 1311, 1280, 1259, 1221, 1198, 1169, 1154, 1090, 1077, 1033, 1014, 981 (C-O); 877, 861, 846, 824, 810, 777, 766, 749, 743, 680, 664, 654, 620, 604 (CH _{Ar}); 550 (C-Cl); 524 (C-Br)	206 (30000), 228 (48000), 250 (32000), 270 (30000), 310 (11000), 330 (10000)
IIIи	3.99 с (3H, Me), 7.04-8.40 м (12H, 2C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.46 с (1H, =CH)	3100, 3080, 3070, 3050, 3035, 3000 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2935, 3890, 2860 (CH _{Alk}); 1751 (C=O); 1630 (C=N); 1620, 1584, 1560, 1505, 1466, 1415, 1380, 1335, 1325 (Ar); 1279, 1261, 1232, 1225, 1203, 1160, 1150, 1119, 1087, 1030 (C-O); 868, 859, 830, 814, 798, 770, 757, 738, 730, 680, 650, 625, 610 (CH _{Ar}); 555, 545 (C-Cl); 525 (C-Br)	208 (48000), 230 (50000), 250 (30000), 270 (27000), 310 (10000), 330 (10000)
IIIк	3.96 с (3H, Me), 5.10 с (2H, CH ₂), 6.90-8.40 м (12H, 2C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.44 с (1H, =CH)	3102, 3090, 3080, 3050, 3040, 3010 (CH _{Ar} и =CH); 2969, 2935, 2925, 2853 (CH _{Alk}); 1770 (C=O); 1632 (C=N); 1620, 1603, 1588, 1505, 1478, 1417, 1393, 1380 (Ar); 1305, 1277, 1239, 1222, 1197, 1166, 1153, 1121, 1107, 1086, 1040, 1031 (C-O); 876, 835, 824, 804, 780, 751, 740, 717, 700, 646 (CH _{Ar}); 570,	206 (44000), 230 (42000), 245 (25000), 270 (24000), 310 (11000), 330 (11000)

		562 (C-Cl); 527 (C-Br)	
IIIЛ	3.99 с (3H, Me), 7.06-8.50 м (13H, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.46 с (1H, =CH)	3080, 3070, 3040, 3030, 3020, 3000 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2940, 2925, 2880, 2845, 2830, 2820 (CH _{Alk}); 1731 (C=O); 1631 (C=N); 1610, 1587, 1506, 1480, 1470, 1455, 1420, 1397, 1380, 1340, 1330 (Ar); 1310, 1280, 1260, 1220, 1201, 1175, 1155, 1118, 1076, 1067, 1030, 1011, 980 (C-O); 878, 865, 840, 825, 807, 780, 770, 746, 700, 680, 670, 660, 625, 605 (CH _{Ar})	205 (40000), 230 (47000), 250 (44000), 270 (25000), 310 (10000), 330 (10000)
IIIМ	2.25 д (1H, CH), 3.98 с (3H, Me), 4.98-5.78 м (1H, CH), 6.98-8.55 м (14H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.45 с (1H, =CH)	3075, 3040, 3003 (CH _{Ar} и =CH); 2960, 2924, 2865, 2853, 2830 (CH _{Alk}); 1764 (C=O); 1631 (C=N); 1615, 1597, 1585, 1565, 1504, 1463, 1455, 1417, 1380, 1328 (Ar); 1278, 1261, 1223, 1214, 1197, 1153, 1129, 1034, 985 (C-O); 875, 860, 840, 830, 811, 780, 765, 750, 740, 692, 665, 650, 625, 610 (CH _{Ar})	206 (30000), 226 (42000), 245 (25000), 270 (25000), 310 (10000), 330 (10000)
IIIН	3.99 с (3H, Me), 7.00-9.10 м (13H, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.46 с (1H, =CH)	3095, 3085, 3070, 3040, 3004 (CH _{Ar} и =CH); 2970, 2940, 2925, 2870, 2840, 2830 (CH _{Alk}); 1739 (C=O); 1631 (C=N); 1615, 1588, 1505, 1460, 1450, 1440, 1416, 1380, 1335 (Ar); 1530, 1352 (NO ₂); 1284, 1256, 1230, 1198, 1155, 1121, 1111, 1030 (C-O); 880, 860, 815, 780, 760, 740, 720, 712, 660, 650, 620, 605 (CH _{Ar});	205 (26000), 225 (60000), 245 (35000), 265 (45000), 320 (15000)

IIIо	1.35 т (3H, Me), 3.35 с [3H, MeC(O)], 4.20 к (2H, CH ₂), 7.04-8.40 м (9H, C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.44 с (1H, =CH)	3075, 3065, 3015 (CH _{Ar} и =CH); 2981, 2935, 2800, 2885, 2840 (CH _{Alk}); 1763 (C=O); 1628 (C=N); 1600, 1591, 1560, 1506, 1475, 1442, 1432, 1390, 1368, 1354 (Ar); 1327, 1287, 1273, 1211, 1194, 1158, 1119, 1040, 1010 (C-O); 864, 811, 790, 764, 746, 730, 666, 644, 631 (CH _{Ar}); 526 (C-Br)	205 (24000), 230 (42000), 245 (24000), 270 (23000), 310 (10000), 330 (9000)
IIIп	1.37 т (3H, Me), 4.28 к (2H, CH ₂), 6.90-8.50 (14H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.44 с (1H, =CH)	3090, 3080, 3070, 3040, 3010 (CH _{Ar} и =CH); 2980, 2954, 2924, 2870, 2853 (CH _{Alk}); 1731 (C=O); 1628 (C=N); 1601, 1587, 1570, 1506, 1475, 1451, 1430, 1388, 1343 (Ar); 1315, 1280, 1270, 1258, 1220, 1198, 1170, 1160, 1120, 1081, 1061, 1042, 1024, 1000, 974 (C-O); 873, 860, 813, 780, 760, 747, 706, 679, 660, 640, 630, 620, 600 (CH _{Ar}); 526 (C-Br)	205 (40000), 226 (55000), 255 (35000), 270 (25000), 310 (10000), 330 (10000)
IIIр	1.37 т (3H, Me), 2.50 с (3H, Me), 4.28 к (2H, CH ₂), 7.05-8.40 м (13H, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.45 с (1H, =CH)	3060, 3055, 3035, 3004 (CH _{Ar} и =CH); 2990, 2970, 2920, 2895, 2880, 2855 (CH _{Alk}); 1731 (C=O); 1629 (C=N); 1608, 1597, 1587, 1565, 1501, 1475, 1460, 1432, 1389, 1340 (Ar); 1320, 1280, 1270, 1252, 1219, 1210, 1195, 1171, 1161, 1150, 1121, 1070, 1038, 1017, 977 (C-O); 880, 870, 860, 850, 827, 808, 785, 770, 760, 742, 690, 660, 650, 630, 605 (CH _{Ar})	207 (40000), 227 (50000), 245 (27000), 265 (37000), 310 (11000), 330 (11000)
IIIс	1.38 т (3H, Me), 4.30 к	3070, 3050, 3010 (CH _{Ar} и	206 (41000),

(2H, CH ₂), 7.10-8.50 м (13H, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ и C ₁₀ H ₆), 8.46 с (1H, =CH)	=CH); 2982, 2960, 2935, 2900, 2890, 2829 (CH _{Alk}); 1751 (C=O); 1628 (C=N); 1608, 1592, 1561, 1506, 1474, 1431, 1391, 1354 (Ar); 1290, 1278, 1244, 1210, 1194, 1160, 1120, 1095, 1035, 975 (C-O); 867, 810, 785, 764, 746, 708, , 690, 670, 645, 630 (CH _{Ar}); 560 (C-Cl); 520 (C-Br)	220 (31000), 230 (45000), 248 (30000), 270 (25000), 310 (10000), 330 (10000)
--	---	--

Строение азометинов (IIa-c, IIIa-c) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, ИК и ЯМР ¹H спектров (Таблицы 27 и 28.). Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, полученные азометины являются индивидуальными (*E*)-изомерами, чистота этих соединений составляет 98±1%.

Можно ожидать, что соединения (IIa-c, IIIa-c) окажутся перспективными для изучения их биологической, противоопухолевой и цитостатической активности [205-207].

Более подробно материалы подглавы 3.17. изложены в работе [82].

3.18. Азометины – производные 2-аминохризена

Проведен синтез и исследование некоторых физико-химических, в том числе пленкообразующих и светочувствительных свойств новых азометинов, полученных конденсацией 2-аминохризена со сложными эфирами ванилина и ванилаля в кипящем абсолютном метаноле. Мы получили ранее не описанные индивидуальные (*E*)-изомеры 4-ацилокси-3-метокси(этоксифенилметилден(2-хризил)амины (IIIa-г, IVa-н) с препаративными выходами 88-94%. Реакция завершалась за 0.5 ч, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильной сложноэфирной группы. В вышеприведенных условиях не наблюдалось метанолиза сложноэфирных групп или процессов их перэтерификации.

Таблица 29.

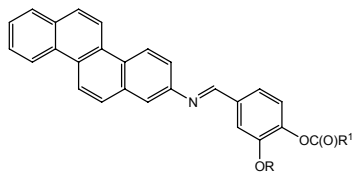
Свойства азометинов на основе 2-аминохризена (IIIa-г, IVa-н).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		
			С	Н	N
IIIa	90	178-179	80.34	5.18	3.07
IIIб	89	137-138	80.55	5.50	2.91
IIIв	88	186-187	80.87	5.54	2.90
IIIг	91	142-143	80.73	5.51	2.99
IIIд	88	121-122	81.36	6.66	2.50
IIIе	90	68-69	81.50	6.90	2.55
IIIж	90	92-93	81.48	7.19	2.38
IIIз	90	44-45	82.37	8.30	1.93
IIIи	89	204-205	81.04	5.38	2.88
IIIк	88	127-128	82.61	5.36	2.60
IIIл	87	152-153	82.84	5.86	2.42
IIIм	92	168-169	82.72	4.98	2.70
IIIн ^{а)}	92	205-206	77.11	4.47	2.50
IIIо ^{б)}	87	155-156	72.39	3.98	2.30
IIIп ^{в)}	90	148-149	70.65	4.17	2.19
IIIр ^{г)}	90	198-199	70.94	4.09	2.21
IIIс	91	214-215	75.70	4.22	5.13
IIIт	90	320, разл.	69.76	3.78	7.08
IVa	91	164-165	80.58	5.52	3.14
IVб	90	138-139	80.83	5.49	2.87
IVв	90	160-161	80.92	6.06	2.79
IVг	92	123-124	80.87	6.09	2.86
IVд	92	164-165	81.07	6.28	2.70
IVе	87	131-132	81.23	6.51	2.60
IVж	88	94-95	81.19	6.69	2.55
IVз	87	83-84	81.64	6.89	2.43
IVи	93	96-97	81.58	7.10	2.47
IVк	90	156-157	82.63	5.54	2.60
IVл	90	217-218	75.64	4.61	4.92
IVм	91	214-215	75.80	4.69	4.88
IVн	92	325, разл.	70.04	4.10	6.92

Продолжение таблицы 29.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	N	найдено	вычислено
IIIа	C ₂₈ H ₂₁ NO ₃	80.17	5.05	3.34	406.1	419.5
IIIб	C ₂₉ H ₂₃ NO ₃	80.35	5.35	3.23	420.7	433.5
IIIв	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃	80.51	5.36	3.13	438.0	447.5
IIIг	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃	80.51	5.36	3.13	436.4	447.5
IIIд	C ₃₄ H ₃₃ NO ₃	81.08	6.60	2.78	490.8	503.6
IIIе	C ₃₅ H ₃₅ NO ₃	81.21	6.81	2.71	507.9	517.7
IIIж	C ₃₆ H ₃₇ NO ₃	81.32	7.01	2.63	516.5	531.7
IIIз	C ₄₄ H ₅₃ NO ₃	82.07	8.30	2.18	622.9	643.9
IIIи	C ₃₀ H ₂₃ NO ₃	80.88	5.20	3.14	431.6	445.5
IIIк	C ₃₄ H ₂₅ NO ₃	82.40	5.08	2.83	480.2	495.6
IIIл	C ₃₆ H ₂₉ NO ₃	82.58	5.58	2.67	514.0	523.6
IIIм	C ₃₃ H ₂₃ NO ₃	82.31	4.81	2.91	460.0	481.5
IIIн ^{а)}	C ₃₃ H ₂₂ ClNO ₃	76.82	4.30	2.71	502.8	516.0
IIIо ^{б)}	C ₃₃ H ₂₁ Cl ₂ NO ₃	72.01	3.85	2.54	530.6	550.4
IIIп ^{в)}	C ₃₄ H ₂₃ Cl ₂ NO ₄	70.35	3.99	2.41	558.9	580.5
IIIр ^{г)}	C ₃₃ H ₂₂ BrNO ₃	70.72	3.96	2.50	550.2	560.4
IIIс	C ₃₃ H ₂₂ N ₂ O ₅	75.28	4.21	5.32	512.7	526.5
IIIт	C ₃₃ H ₂₁ N ₃ O ₇	69.35	3.70	7.35	550.4	571.5
IVа	C ₂₉ H ₂₃ NO ₃	80.35	5.35	3.23	419.5	433.5
IVб	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃	80.51	5.36	3.13	434.3	447.5
IVв	C ₃₁ H ₂₇ NO ₃	80.67	5.90	3.03	448.6	461.6
IVг	C ₃₁ H ₂₇ NO ₃	80.67	5.90	3.03	452.0	461.6
IVд	C ₃₂ H ₂₉ NO ₃	80.82	6.15	2.95	446.8	475.6
IVе	C ₃₃ H ₃₁ NO ₃	80.95	6.38	2.86	470.1	489.6
IVж	C ₃₄ H ₃₃ NO ₃	81.08	6.60	2.78	488.3	503.6
IVз	C ₃₅ H ₃₅ NO ₃	81.21	6.81	2.71	502.8	517.7
IVи	C ₃₆ H ₃₇ NO ₃	81.32	7.01	2.63	518.4	531.7
IVк	C ₃₅ H ₂₇ NO ₃	82.49	5.34	2.75	498.0	509.6
IVл	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ O ₅	75.54	4.47	5.18	522.3	540.6
IVм	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ O ₅	75.54	4.47	5.18	528.6	540.6
IVн	C ₃₄ H ₂₃ N ₃ O ₇	69.74	3.96	7.18	560.2	585.6

Примечания. а) Найдено Cl, %: 6.61. Вычислено Cl, %: 6.87. б) Найдено Cl, %: 12.57. Вычислено Cl, %: 12.88. в) Найдено Cl, %: 12.00. Вычислено Cl, %: 12.22. г) Найдено Br, %: 14.04. Вычислено Br, %: 14.26.



IIIa-т, IVa-н

III, R = Me, R¹ = Me (а), Et (б), Pr (в), CHMe₂ (г), (CH₂)₆Me (д), (CH₂)₇Me (е), (CH₂)₈Me (ж), (CH₂)₁₆Me (з), C(Me)=CH₂ (и), CH₂C₆H₅ (к), CH₂CH(C₆H₅)Me (л), C₆H₅ (м), C₆H₄Cl-4 (н), C₆H₃Cl₂-2,4 (о), CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 (п), C₆H₄Br-4 (р), C₆H₄NO₂-3 (с), C₆H₃(NO₂)₂-3,5 (т); IV, R = Et, R¹ = Me (а), Et (б), Pr (в), CHMe₂ (г), CH₂CHMe₂ (д), (CH₂)₄Me (е), (CH₂)₅Me (ж), (CH₂)₆Me (з), (CH₂)₇Me (и), C₆H₄Me-4 (к), C₆H₄NO₂-3 (л), C₆H₄NO₂-4 (м), C₆H₃(NO₂)₂-3,5 (н).

Азометины (IIIa-т, IVa-н) представляют собой интенсивно окрашенные, преимущественно в желтый цвет, кристаллические вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне и не растворимые в метаноле, этаноле и гексане. Азометины не нуждаются в дополнительной очистке, не содержат примесей исходных соединений.

Строение азометин (IIIa-т, IVa-н) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 29.), ИК и ЯМР ¹H спектров. Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, полученные нами азометины являются индивидуальными (*E*)-изомерами [200], чистота этих соединений составляет 98±1%.

В ИК спектрах азометин (IIIa-т, IVa-н) присутствуют полосы поглощения (CH_{Ar}) в области 3100-3000, 830-700, (CH_{Alk}) – 2990-2800, (C=O) – 1770-1740, (C=N) – 1626-1624, (Ar) – 1600-1350, (C-O) – 1280-1100 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (IIIс,т, IVл-н) наличие групп (NO₂) подтверждается характеристичными полосами поглощения в области 1541-1525 и 1349-1343 см⁻¹ [1-7].

В ЯМР ¹H спектрах азометин (IIIa-т) сигналы протонов (MeO) проявляются в виде синглета в диапазоне 4.00-4.10, в спектрах соединений (IVa-н) сигналы протонов (EtO) проявляются в виде триплета в диапазоне 1.40-1.70 (Me) и квартета – 4.00-4.50 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов азометин (IIIa-т, IVa-н) располагаются в области 7.00-9.20 [234], протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглетов в области 8.15-8.25 м.д., что характерно для (*E*)-изомеров азометин [200]. В ЯМР ¹H спектрах ацетатов (IIIa, IVa) сигналы протонов (MeCO₂) располагаются в виде синглетов в области 2.40-2.41 м.д.

Из навесок порошков азометин (IIIa-т, IVa-н), 0.1 ммоль (0.040-0.065 г), термовакuumным напылением (ТВН) были получены преимущественно глянцевые пленки толщиной 0.90-1.42 мкм, окрашенные в желтые тона, с хорошей адгезией

к поверхности различных подложек (монокристаллический кремний, кварц, силалл, полимерные слои и др.). Навески испарялись полностью, не образуя остатков. ИК спектры ТВН пленок соответствовали ИК спектрам исходных порошков. Исключение составляли динитропроизводные (Шт, IVн), которые осаждались в виде глянцевых тонких пленок (менее 0.10 мкм), ИК спектры которых не были идентичными ИК спектрам исходных порошков. Испарение этих образцов сопровождалось разложением веществ и образованием угольного остатка (до 15% по массе). Глянцевая поверхность и прозрачность остальных азометинов оставалась без изменений в течение длительного времени (более 1 мес).

Полученные пленки чувствительны к УФ излучению в области длин волн 200-380 нм. При их облучении через фотошаблон образовывалось скрытое изображение, из которого термопроявлением в вакууме при температурах, равных температуре испарителя при осаждении пленок, формировался рельеф негативного типа. Разрешающая способность ТВН пленок азометинов составляла 2-5 мкм в оптической фотолитографии. Недостатком пленок являлась их высокая энергетическая экспозиция (до 15-20 Дж/см²).

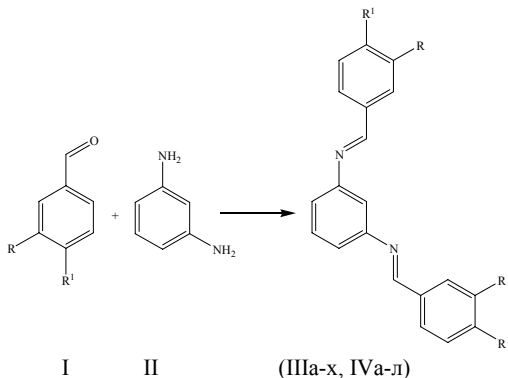
Методом лазерной абляционной литографии в ТВН пленках из синтезированных азометинов может быть сформирован рельеф с субмикронными элементами. ТВН пленки соединений устойчивы к воздействию атмосферного воздуха и видимого света и могут быть использованы в качестве желтых светофильтров. ТВН пленки из исследованных азометинов могут представлять интерес в нанотехнологии органических светодиодов в качестве буферного слоя, который препятствует диффузии атомов кислорода из прозрачного анода (ITO, оксиды индия и олова) и снижает энергетический барьер для инжекции дырок [212]. Термовакuumно напыленные пленки осаждали на установке ВУП-4 по методике [235] из газовой фазы на кремниевые подложки для ИК спектроскопии. Процесс формирования пленок контролировали с помощью кварцевого резонатора, а толщины пленок измеряли на интерферометре Линника МИИ-4. ИК спектры ТВН пленок на кремниевых подложках записывали на спектрофотометре Protégé-460.

Более подробно материалы подглавы 3.18. изложены в работах [59, 60, 83, 120].

3.19. Азометины – производные 1,3-фенилендиамина

Конденсация альдегидов ванилинового ряда с 1,4- и 1,2-фенилендиамином приводит соответственно, к N,N¹-*бис*-[3-алкокси-4-(гидрокси-, алкокси-, ацилокси)фенилметиле]-1,4-фенилендиаминам и 2-[3-алкокси-4-(гидрокси-, алкокси-, ацилокси)фенил]-2,3-дигидро-1*H*-бензимидазолам [1-7]. Ароматические азометины ванилинового ряда представляют интерес для получения на их основе нанопленок и наноматериалов [59, 60, 83, 120], исследования биологической активности [236].

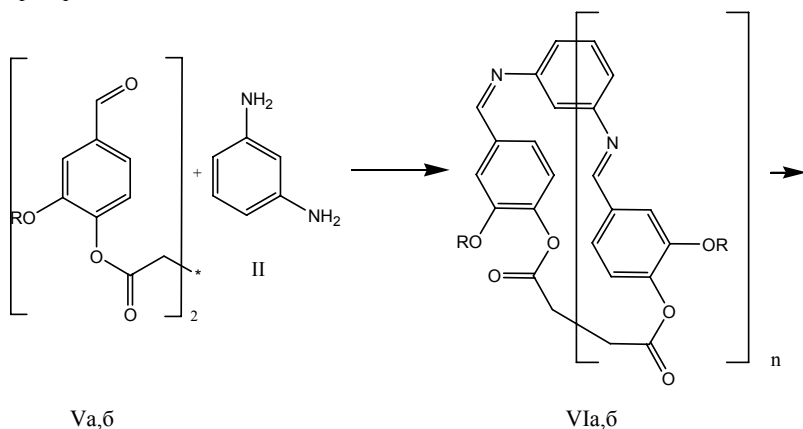
Разработан препаративного метод синтеза новых ароматических *бис*-азометинов, содержащих гидроксильные, простые и сложноэфирные группы, полученных конденсацией альдегидов ванилинового ряда (I) с 1,3-фенилендиамином (II) (соотношение реагентов – 2:1) в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. Нами были получены ароматические *бис*-азометины (основания Шиффа) (IIIа-х, IVа-л) с препаративным выходом 80-90%. Реакция завершалась за 10-15 мин, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп [1-7].



III, V, R = R¹ = H (а); R = H, R¹ = MeO (б); R = MeO, R¹ = HO (в), MeO (г), MeC(O)O (д), EtC(O)O (е), PrC(O)O (ж), Me₂CHC(O)O (з), Me(CH₂)₆C(O)O (и), Me(CH₂)₈C(O)O (к), Me(CH₂)₁₆C(O)O (л), H₂C=CMcC(O)O (м), C₆H₅CH₂C(O)O (н), C₆H₅CHMeCH₂C(O)O (о), C₆H₅C(O)O (п), 4-ClC₆H₄C(O)O (р), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O (с), 4-BrC₆H₄C(O)O (т), 3-O₂NC₆H₄C(O)O (у), MeOC(O)O (ф), EtOC(O)O (х); IV, VI, R = EtO, R¹ = HO (а), MeO (б), MeC(O)O (в), EtC(O)O (г), PrC(O)O (д), Me₂CHC(O)O (е), Me₂CHCH₂C(O)O (ж), 4-MeC₆H₄C(O)O (з), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O)O (и), MeOC(O)O (к), EtOC(O)O (л).

При конденсации сукцинатов ванилина и ваниляля (Va,б) с 1,3-фенилендиамином (II) (соотношение реагентов – 1:1) по аналогичной схеме были

получены олигомерные циклические азометины (основания Шиффа) (VIa,б) с препаративным выходом 92-93%.



V, VI, R = Me (a), Et (б), n = 1~8.

Строение синтезированных азометинов (IIIa-х, IVa-л, VIa,б) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 30.), спектров ИК и ЯМР ^1H . Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H , чистота полученных соединений составляет $96 \pm 2\%$.

Таблица 30.

Свойства азометинов (IIIa-х, IVa-л, VIa,б).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			C	H	N
IIIa	85	154-155	84.91	5.76	9.35
IIIб	89	113-114	77.03	5.96	7.84
IIIв	80	138-139	70.62	5.43	7.08
IIIг	85	122-123	71.48	6.14	6.60
IIIд	90	126-127	68.12	5.36	5.82
IIIе	88	85-86	68.04	5.80	5.43
IIIж	90	138-139	70.03	6.32	5.12
IIIз	87	194-195	69.97	6.34	5.12
IIIи	87	111-112	72.84	7.75	4.05
IIIк	90	92-93	73.90	8.33	3.87
IIIл	82	53-54	76.94	9.92	2.62
IIIм	80	106-107	70.51	5.52	4.14
IIIн	81	137-138	74.69	5.35	4.19
IIIо	84	88-89	75.76	6.14	3.88
IIIп	90	138-139	74.10	4.90	4.36
IIIр ^a	86	96-97	66.39	4.13	4.02

IIIc ^б	85	92-93	60.01	3.40	3.72
IIIг ^б	86	115-116	58.65	3.72	3.45
IIIу	88	144-145	64.28	3.95	8.02
IIIф	90	120-121	63.87	5.05	5.32
IIIх	85	88-89	65.03	5.58	5.14
IVa	82	56-57	71.56	6.10	6.65
IVб	84	151-152	72.54	6.59	6.22
IVв	88	77-78	69.00	5.87	5.40
IVг	87	82-83	69.98	6.32	5.11
IVд	84	118-119	70.86	6.84	4.82
IVе	88	125-126	70.93	6.79	4.80
IVж	87	143-144	71.62	7.18	4.53
IVз	90	133-134	75.23	5.66	4.09
IVи	88	140-141	75.87	3.65	10.21
IVк	82	84-86	64.87	5.62	5.06
IVл	85	132-133	65.84	5.99	4.83
VIa	93	>310	68.67	5.05	5.62
VIб	92	>310	69.70	5.54	5.12

Продолжение таблицы 30.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
IIIa	C ₂₀ H ₁₆ N ₂	84.48	5.67	9.85	275.7	284.4
IIIб	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	76.72	5.85	8.13	338.0	344.4
IIIв	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄	70.20	5.36	7.44	368.2	376.4
IIIг	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₄	71.27	5.98	6.93	396.3	404.5
IIIд	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₆	67.82	5.25	6.08	453.8	460.5
IIIе	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₆	68.84	5.78	5.73	481.2	488.5
IIIж	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₆	69.75	6.24	5.42	508.6	516.6
IIIз	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₆	69.75	6.24	5.42	505.9	516.6
IIIи	C ₃₈ H ₄₈ N ₂ O ₆	72.58	7.69	4.46	620.4	628.8
IIIк	C ₄₂ H ₅₆ N ₂ O ₆	73.65	8.24	4.09	673.0	684.9
IIIл	C ₅₈ H ₈₈ N ₂ O ₆	76.61	9.75	3.08	896.5	909.3
IIIм	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₆	70.30	5.51	4.47	504.7	512.6
IIIн	C ₃₈ H ₃₂ N ₂ O ₆	74.50	5.26	4.57	604.8	612.7
IIIо	C ₄₂ H ₄₀ N ₂ O ₆	75.43	6.03	4.19	659.8	668.8
IIIп	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ O ₆	73.96	4.83	4.79	576.4	584.6
IIIр ^а	C ₃₆ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₆	66.16	4.01	4.29	644.7	653.5
IIIс ^б	C ₃₆ H ₂₄ Cl ₄ N ₂ O ₆	59.85	3.35	3.88	708.2	722.4
IIIг ^б	C ₃₆ H ₂₆ Br ₂ N ₂ O ₆	58.24	3.53	3.77	732.1	742.4

Шу	C ₃₆ H ₂₆ N ₄ O ₁₀	64.09	3.88	8.30	665.4	674.6
Шф	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₈	63.41	4.91	5.69	484.3	492.5
Шх	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₈	64.61	5.42	5.38	512.3	520.5
IVa	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₄	71.27	5.98	6.93	392.8	404.5
IVб	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₄	72.20	6.52	6.48	418.7	432.5
IVв	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₆	68.84	5.78	5.73	475.0	488.5
IVг	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₆	69.75	6.24	5.42	507.2	516.6
IVд	C ₃₂ H ₃₆ N ₂ O ₆	70.57	6.66	5.14	536.4	544.6
IVе	C ₃₂ H ₃₆ N ₂ O ₆	70.57	6.66	5.14	532.5	544.6
IVж	C ₃₄ H ₄₀ N ₂ O ₆	71.31	7.04	4.89	565.7	572.7
IVз	C ₄₀ H ₃₆ N ₂ O ₆	74.98	5.66	4.37	651.2	640.7
IVи	C ₃₈ H ₂₈ N ₆ O ₁₄	75.58	3.56	10.60	781.6	792.7
IVк	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₈	64.61	5.42	5.38	511.6	520.5
IVл	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₈	65.58	5.88	5.11	534.9	548.6
VIa	(C ₂₆ H ₂₂ N ₂ O ₆) _n	68.11	4.84	6.11	-	(458.5) _n
VIб	(C ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₆) _n	69.12	5.39	5.76	-	(486.5) _n

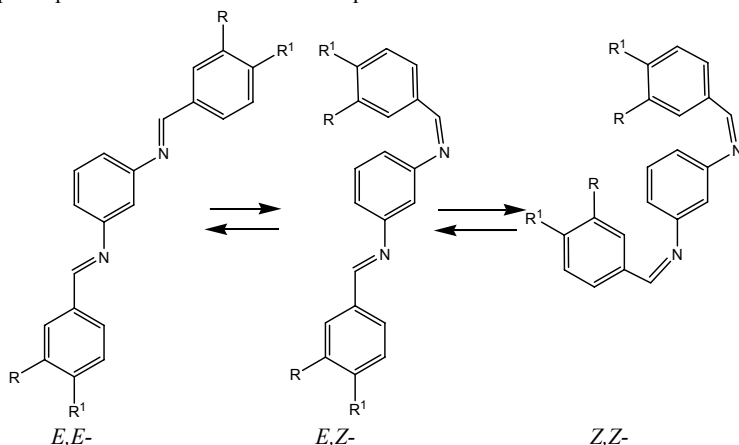
Примечание. а) Найдено Cl, %: 10.31. Вычислено Cl, %: 10.85. б) Найдено Cl, %: 19.30. Вычислено Cl, %: 19.63. в) Найдено Br, %: 21.10. Вычислено Br, %: 21.53.

В ИК спектрах соединений (IIIa-х, IVa-л, VIa,б) присутствуют полосы поглощения связей C-H_{Ar} в области 3080-3070, 3005-3002, 870-700; C-H_{Alk} - 2970-2830; C=O - 1765-1730; C-C_{Аром.} - 1610-1590, 1505-1500, 1466-1460, 1418-1410, 1375-1366; C-O - 1280-1260, 1210-1190, 1150-1110, 1035-1030 см⁻¹. В ИК спектрах азометинов (IIIa-х, IVa-л, VIa,б) присутствует характеристическая полоса поглощения C=N в области 1630-1627 см⁻¹. В ИК спектрах нитросоединений (Шу, IVи) присутствуют полосы поглощения NO₂ в области 1544-1528 и 1350-1345 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H соединений (IIIб-х, IVб) сигналы протонов (MeO) проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-3.92 м.д., в спектрах соединений (IVa-л) сигналы протонов группы (EtO) проявляются в виде триплета в интервале 1.10-1.45 м.д. (Me) и квартета - 3.90-4.30 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов в соединениях (IIIa-х, IVa-л) расположены в диапазоне 6.90-7.40 м.д. Протоны азометиновой группы (HC=N) соединений (IIIa-х, IVa-л) проявляются в виде синглета в области 8.45-8.55 м.д., что характерно для *E*-изомеров азометинов [200]. ЯМР ¹H спектры соединений (VIa,б) не были записаны из-за низкой растворимости. По этой же причине не проводилось определения их молекулярной массы (Таблица 30.).

В спектрах ИК и ЯМР ¹H азометинов (IIIa-х, IVa-л, VIa,б) также присутствуют все полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложнэфирных групп, характерных для данного класса соединений [1-7].

Ряд относительно высокоплавких *бис*-азометинов (с температурой плавления выше 120°C) (Таблица 30.) проявил термохромный эффект, обусловленный обратимым переходом *E,E*-конфигурации *бис*-азометинов в менее термодинамически выгодные *E,Z*- и *Z,Z*-конфигурации, происходящий перед началом плавления кристаллов. Этот процесс сопровождался изменением формы кристаллов и изменением их окраски.



С целью изучения наблюдаемого термохромного эффекта при плавлении кристаллов азометинов, были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f) *E,E*-, *E,Z*- и *Z,Z*-конфигурационных изомеров *бис*-азометинов (IIIa, г, д, IVг) и полученных на их основе вторичных диаминов (VIIa, г, д, VIIIг). Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 [176, 177] по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов исследованных соединений. Были получены следующие значения H_f (ккал/моль) для *E,E*-изомеров: 114.9 (IIIa), -30.7 (IIIг), -119.8 (IIIд), -138.6 (IVг); для *E,Z*-изомеров: 115.1 (IIIa), -30.1 (IIIг), -119.1 (IIIд), -137.3 (IVг); для *Z,Z*-изомеров: 115.6 (IIIa), -29.0 (IIIг), -118.6 (IIIд), -136.7 (IVг). Из проведенных расчетов следует, что *E,E*-конфигурация на 0.2-1.3 ккал/моль энергетически более предпочтительна, чем *E,Z*-, а на 0.7-1.9 ккал/моль более предпочтительна, чем *Z,Z*-конфигурация. Рассчитанные значения H_f (ккал/моль) для соответствующих диаминов: 74.1 (VIIa), -72.1 (VIIг), -162.7 (VIIд), -179.5 (VIIIг). Гидрирование *E,E*-*бис*-азометинов в диамины приводит к увеличению их термодинамической устойчивости на 40.8-42.9 ккал/моль. Рассчитанные энергетические барьеры межконфигурационных *E,E*-, *E,Z*- и *Z,Z*-переходов составляли 8-13 ккал/моль, что позволяет использовать синтезированные *бис*-азометины в качестве термо- и светосенсорных молекулярных нанопереклюателей [237, 238].

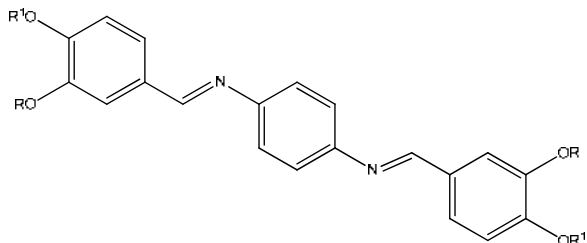
***E,E*-N,N¹-бис-[3-Алкокси-4-(гидрокси-, алкокси-, ацилокси)фенилметил]-1,3-фенилендиамины (IIIа-х, IVа-л).** (Общая методика). Раствор 10 ммоль альдегида ванилинового ряда (I) и 5 ммоль 1,3-фенилендиамина (II) в 50 мл абсолютного метанола кипятили 10-15 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 5°C. Образовавшиеся азометины (IIIа-х, IVа-л) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе.

***E,E*-поли-[3-Алкокси-4-сукцинилоксифенилметил]-1,3-фенилендиамины (VIа,б).** Раствор 5 ммоль сукцината ванилина или ваниляла (VIIа,б) и 5 ммоль 1,3-фенилендиамина (II) в 50 мл смеси абсолютного метанола с хлороформом (1:1) кипятили 30 мин. Горячий раствор охлаждали, образовавшиеся азометины (VIIIа,б) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе.

Более подробно материалы подглавы 3.19. изложены в работе [84].

3.20. Азометины – производные 1,4-фенилендиамина

1,4-Фенилендиамин применяется при синтезе азиновых, оксазиновых и тиазиновых красителей. Нами осуществлен синтез и изучены физико-химические, пленкообразующие, термо- и светочувствительные свойства новых азометинов, содержащих два азометиновых фрагмента в одной молекуле, полученных конденсацией альдегидов ванилинового ряда, их простых и сложных эфиров (I) с 1,4-фенилендиамином (II) в кипящем абсолютном метаноле. Получены ранее не описанные индивидуальные *E,E*-1,4-бис[4-гидрокси (алкокси, ацилокси)-3-алкоксифенилметил]фенилендиамины (IIIа-ы, IVа-ю) с препаративными выходами 84-91%. Реакция завершалась за 0.5 ч, протекала в мягких условиях и без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильной сложноэфирной группы.



III, R = Me, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me(CH₂)₆C(O) (ж), Me(CH₂)₇C(O) (з), Me(CH₂)₈C(O) (и), Me(CH₂)₁₆C(O) (к), H₂C=CMeC(O) (л), *цикло*-C₆H₁₁C(O) (м), C₆H₅CH₂C(O) (н), C₆H₅(CH₂)₂C(O) (о), C₆H₅C(Me)HCH₂C(O) (п), Z-C₆H₅C(H)=C(C≡N)C(O) (р), C₆H₅C(O) (с), 4-

ClC₆H₄C(O) (г), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O) (у), 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂C(O) (ф), 4-BrC₆H₄C(O) (х), 3-O₂NC₆H₄C(O) (ц), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O) (ч), MeO(O)C (ш), EtO(O)C (щ), MeO(O)C(CH₂)₂C(O) (ы); IV, R = Et, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me₂CHCH₂C(O) (ж), Me(CH₂)₄C(O) (з), Me(CH₂)₅C(O) (и), Me(CH₂)₆C(O) (к), Me(CH₂)₇C(O) (л), Me(CH₂)₈C(O) (м), Me(CH₂)₁₁C(O) (н), Me(CH₂)₁₆C(O) (о), *цикло*-C₆H₁₁C(O) (п), C₆H₅(CH₂)₂C(O) (р), C₆H₅C(Me)HCH₂C(O) (с), *транс*-C₆H₅C(H)=C(H)C(O) (т), *Z*-C₆H₅C(H)=C(C≡N)C(O) (у), 4-МеС₆Н₄С(О) (ф), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O) (х), 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂C(O) (ц), 3-O₂NC₆H₄C(O) (ч), 4-O₂NC₆H₄C(O) (ш), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O) (щ), MeO(O)C (ы), EtO(O)C (э), MeO(O)C(CH₂)₂C(O) (ю).

Азометины (IIIа-ы, IVа-ю) представляют собой окрашенные (преимущественно желтые) кристаллические вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне и не растворимые в метаноле, этаноле и гексане. Азометины не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение синтезированных азометинов (IIIа-ы, IVа-ю) доказано данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 31.), ИК, УФ и спектров ЯМР ¹H. Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, полученные нами азометины являются индивидуальными *E,E*-изомерами [200], чистота которых составляет 97±1%.

Таблица 31.

Свойства азометинов (IIIа-ы, IVа-ю).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		
			С	Н	N
IIIа	89	189-190	70.36	5.48	7.21
IIIб	91	175-176	71.42	6.10	6.82
IIIв	90	206-207	68.03	5.32	5.78
IIIг	90	134-135	69.12	5.93	5.50
IIIд	90	133-134	70.01	6.38	5.05
IIIе	91	148-149	70.08	6.32	5.05
IIIж	84	111-112	72.73	7.84	4.12
IIIз	90	97-98	73.29	8.11	3.95
IIIи	91	92-93	73.88	8.32	3.87
IIIк	90	80-81	76.90	9.84	2.83
IIIл	86	174-174	70.57	5.52	5.39
IIIм	89	157-158	72.69	6.86	4.35
IIIн	91	183-184	74.65	5.41	4.30
IIIо	90	158-159	75.16	5.78	4.05
IIIп	90	161-162	75.87	6.21	3.90
IIIр	91	242-243	73.62	4.43	7.87

IIIc	86	229-230	74.17	4.98	4.55
III _T ^{a)}	90	232-233	66.36	4.19	4.06
III _Y ^{б)}	90	215-216	60.04	3.42	3.57
III _Ф ^{в)}	88	155-156	58.49	3.76	3.23
III _X ^{г)}	91	228-229	58.44	3.64	3.52
III _Ц	90	210-211	64.18	4.02	8.04
III _Ч	90	267-268	56.73	3.29	10.67
III _Ш	89	214-215	63.72	5.05	5.36
III _Щ	89	174-175	64.80	5.62	5.11
III _Ы	90	135-136	63.83	5.45	4.40
IVa	88	65-66	71.42	6.09	6.76
IVб	91	182-183	72.41	6.63	6.20
IVв	85	195-196	68.99	5.85	5.57
IVг	90	170-171	69.94	6.24	5.24
IVд	91	152-153	70.75	6.70	4.83
IVе	90	168-169	70.73	6.75	4.87
IVж	89	137-138	71.64	7.21	4.60
IVз	87	132-133	72.00	7.46	4.17
IVи	89	126-127	72.67	7.84	4.16
IVк	90	122-123	73.47	8.13	3.95
IVл	90	96-97	73.91	8.29	3.88
IVм	90	85-86	74.36	8.58	3.85
IVн	87	92-93	72.85	8.89	3.06
IVо	90	73-74	77.03	10.02	2.77
IVп	89	176-177	73.24	7.19	4.13
IVр	89	143-144	75.68	6.23	3.96
IVс	90	191-192	75.97	6.51	3.77
IVт	88	193-194	76.14	5.58	3.96
IVу	90	248-249	74.20	4.92	7.57
IVф	89	198-199	75.22	5.81	4.09
IV _X ^{л)}	89	210-211	60.97	3.78	3.56
IV _Ц ^{е)}	88	176-177	58.56	4.13	3.20
IVч	90	240-241	65.20	4.44	7.81
IVш	90	265-266	65.15	4.38	7.86
IVщ	88	303-304	75.86	3.63	10.22
IVы	91	202-203	64.69	5.50	5.05
IVэ	90	193-194	65.72	5.97	4.88
IVю	90	148-149	64.76	5.85	4.14

Продолжение Таблицы 31.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
IIIa	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄	70.20	5.36	7.44	368.7	376.4
IIIб	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₄	71.27	5.98	6.93	397.1	404.5
IIIв	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₆	67.82	5.25	6.08	445.4	460.5
IIIг	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₆	68.84	5.78	5.73	460.9	488.5
IIIд	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₆	69.75	6.24	5.42	500.6	516.6
IIIе	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₆	69.75	6.24	5.42	502.2	516.6
IIIж	C ₃₈ H ₄₈ N ₂ O ₆	72.58	7.69	4.46	617.7	628.8
IIIз	C ₄₀ H ₅₂ N ₂ O ₆	73.14	7.98	4.26	638.2	656.9
IIIи	C ₄₂ H ₅₆ N ₂ O ₆	73.65	8.24	4.09	661.9	684.9
IIIк	C ₅₈ H ₈₈ N ₂ O ₆	76.61	9.75	3.08	880.6	909.3
IIIл	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₆	70.30	5.51	5.47	498.2	512.6
IIIм	C ₃₆ H ₄₀ N ₂ O ₆	72.46	6.76	4.69	580.8	596.7
IIIн	C ₃₈ H ₃₂ N ₂ O ₆	74.50	5.26	4.57	587.5	612.7
IIIо	C ₄₀ H ₃₆ N ₂ O ₆	74.98	5.66	4.37	449.0	460.7
IIIп	C ₄₂ H ₄₀ N ₂ O ₆	75.43	6.03	4.19	651.7	668.8
IIIр	C ₄₂ H ₃₀ N ₄ O ₆	73.46	4.40	8.16	658.4	686.7
IIIс	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ O ₆	73.96	4.83	4.79	562.9	584.6
IIIт ^{а)}	C ₃₆ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₆	66.16	4.01	4.29	634.7	653.5
IIIу ^{б)}	C ₃₆ H ₂₄ Cl ₄ N ₂ O ₆	59.85	3.35	3.88	703.6	722.4
IIIф ^{в)}	C ₃₈ H ₂₈ Cl ₄ N ₂ O ₈	58.33	3.61	3.58	760.0	782.5
IIIх ^{г)}	C ₃₆ H ₂₆ Br ₂ N ₂ O ₆	58.24	3.53	3.77	725.3	742.4
IIIц	C ₃₆ H ₂₆ N ₄ O ₁₀	64.09	3.88	8.30	655.2	674.6
IIIч	C ₃₆ H ₂₄ N ₆ O ₁₄	56.55	3.16	10.99	755.8	764.6
IIIш	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₈	63.41	4.91	5.69	481.7	492.5
IIIщ	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₈	64.61	5.42	5.38	503.0	520.5
IIIы	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₁₀	63.57	5.33	4.63	584.3	604.6
IVa	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₄	71.27	5.98	6.93	390.2	404.5
IVб	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₄	72.20	6.52	6.48	416.8	432.5
IVв	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₆	68.84	5.78	5.73	467.5	488.5
IVг	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₆	69.75	6.24	5.42	498.4	516.6
IVд	C ₃₂ H ₃₆ N ₂ O ₆	70.57	6.66	5.14	528.1	544.6
IVе	C ₃₂ H ₃₆ N ₂ O ₆	70.57	6.66	5.14	530.4	544.6
IVж	C ₃₄ H ₄₀ N ₂ O ₆	71.31	7.04	4.89	558.6	572.7
IVз	C ₃₆ H ₄₄ N ₂ O ₆	71.79	7.38	4.66	581.9	600.8
IVи	C ₃₈ H ₄₈ N ₂ O ₆	72.58	7.69	4.46	610.3	628.8
IVк	C ₄₀ H ₅₂ N ₂ O ₆	73.14	7.98	4.26	637.0	656.9
IVл	C ₄₂ H ₅₆ N ₂ O ₆	73.65	8.24	4.09	671.7	682.9

IVм	C ₄₄ H ₆₀ N ₂ O ₆	74.12	8.48	3.93	697.2	713.0
IVн	C ₅₀ H ₇₂ N ₂ O ₆	72.61	8.77	3.39	804.4	827.1
IVо	C ₆₀ H ₉₂ N ₂ O ₆	76.88	9.89	2.99	917.5	937.4
IVп	C ₃₈ H ₄₄ N ₂ O ₆	73.05	7.10	4.48	613.8	624.8
IVр	C ₄₂ H ₄₀ N ₂ O ₆	75.43	6.03	4.19	645.3	668.8
IVс	C ₄₄ H ₄₄ N ₂ O ₆	75.84	6.36	4.02	680.2	696.8
IVт	C ₄₂ H ₃₆ N ₂ O ₆	75.89	5.46	4.21	643.7	664.8
IVу	C ₄₄ H ₃₄ N ₄ O ₆	73.94	4.79	7.84	694.6	714.8
IVф	C ₄₀ H ₃₆ N ₂ O ₆	74.98	5.66	4.37	447.0	460.7
IVх ^{а)}	C ₃₈ H ₂₈ Cl ₄ N ₂ O ₆	60.82	3.76	3.73	737.1	750.5
IVц ^{е)}	C ₄₀ H ₃₂ Cl ₄ N ₂ O ₈	59.28	3.98	3.46	786.3	810.5
IVч	C ₃₈ H ₃₀ N ₄ O ₁₀	64.95	4.30	7.97	679.4	702.7
IVш	C ₃₈ H ₃₀ N ₄ O ₁₀	64.95	4.30	7.97	682.5	702.7
IVщ	C ₃₈ H ₂₈ N ₆ O ₁₄	75.58	3.56	10.60	770.5	792.7
IVы	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₈	64.61	5.42	5.38	503.7	520.5
IVэ	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₈	65.58	5.88	5.11	527.9	548.6
IVю	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₁₀	64.55	5.74	4.43	618.8	632.7

Примечание. а) Найдено Cl, %: 10.60. Вычислено Cl, %: 10.85; б) Найдено Cl, %: 19.26. Вычислено Cl, %: 19.63; в) Найдено Cl, %: 17.88. Вычислено Cl, %: 18.12; г) Найдено Br, %: 21.32. Вычислено Br, %: 21.53; д) Найдено Cl, %: 18.65. Вычислено Cl, %: 18.90; е) Найдено Cl, %: 17.18. Вычислено Cl, %: 17.50.

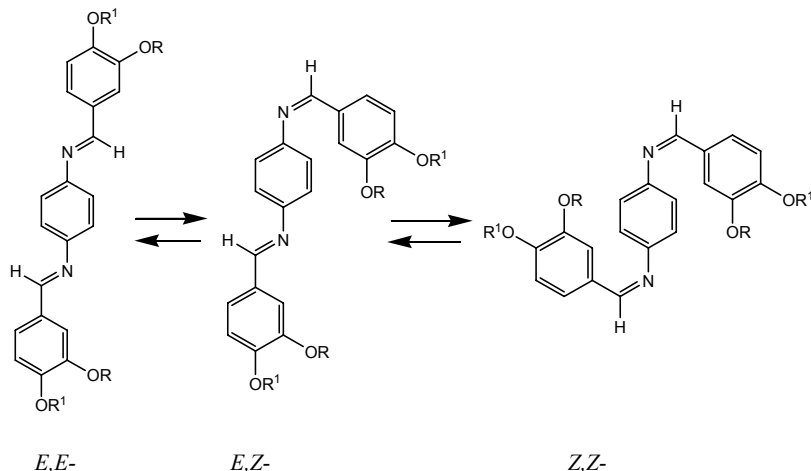
В ИК спектрах азометинов (IIIа-ы, IVа-ю) присутствуют полосы поглощения связей C-H_{Ar} в области 3100-3000, 870-720; C-H_{Alk} – 2990-2840; C=O – 1770-1740 (IIIв-ы, IVв-ю); C=N – 1625-1620; C-C_{аром.} – 1600-1370; C-O – 1280-1000 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (IIIр, IVу) наличие групп C≡N подтверждается полосой поглощения в области 2225-2224 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (IIIц,ч, IVц-щ) наличие групп NO₂ подтверждается характеристичными полосами поглощения в области 1541-1525 и 1349-1343 см⁻¹.

В УФ спектрах соединений (IIIа-ы, IVа-ю) присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lgε)]: 209 (4.48), 221 (3.38), 273 (4.20), 354 (3.38), соответствующие *E,E*-1,4-бис[4-гидрокси(алкокси, ацилокси)-3-алкоксифенилметил]фенилендиаминовым фрагментам.

В спектрах ЯМР ¹H азометинов (IIIа-ы, IVб) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-3.92 м.д., в спектрах соединений (IVа-ю) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.35-1.70 м.д. (Me) и квартета – 4.00-4.40 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов азометинов (IIIа-ы, IVа-ю) располагаются в области 7.00-7.80 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглетов при 8.40-8.50 м.д., что характерно для *E*-изомеров азометинов [200].

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ^1H азометинов (IIIа-ы, IVа-ю) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп [1-7].

Ряд относительно высокоплавких синтезированных нами азометинов (с температурой плавления выше 100°C) (см. таблицу) проявлял термохромный эффект [195], обусловленный обратимым переходом *E,E*-конфигурации азометинов в менее термодинамически выгодную *Z,Z*-конфигурацию перед началом плавления кристаллов. Этот процесс сопровождался изменением формы кристаллов и снижением интенсивности окраски непосредственно перед их плавлением. Термохромный эффект у низкоплавких азометинов (IIIз-к, IVа,л-о) не был обнаружен.



С целью подтверждения предложенного объяснения природы наблюдаемого термохромного эффекта при плавлении кристаллов азометинов, нами были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f) *E,E*-, *E,Z*- и *Z,Z*-конфигурационных изомеров азометинов (IIIс, IVв). Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов. Были получены следующие значения (H_f , ккал/моль) для *E,E*-изомеров: -48.8 (IIIс), -132.5 (IVв); для *E,Z*-изомеров: -46.6 (IIIс), -131.7 (IVв) и для *Z,Z*-изомеров: -46.2 (IIIс), -128.4 (IVв). Таким образом, *E,E*-конфигурация на 0.8-2.2 ккал/моль энергетически более предпочтительна, чем *E,Z*- и на 2.6-4.1 ккал/моль более предпочтительна, чем *Z,Z*-конфигурация. Рассчитанные нами энергетические барьеры межконфигурационных переходов составляли 8-12 ккал/моль. Энергия $\text{C}=\text{N}$ -связи по литературным данным составляет 94-140 ккал/моль. Синтезированные азометины представляют интерес в качестве термосенсорных молекулярных переключателей [237, 238].

Из навесок порошков азометинов (Ша-ы, IVa-ю), 0.1 ммоль (0.038-0.094 г), термовакuumным напылением (ТВН) получали преимущественно глянцевые пленки толщиной 0.90-1.42 мкм, окрашенные в желтые тона, с хорошей адгезией к поверхности различных подложек (монокристаллический кремний, кварц, ситалл, полимерные слои и др.). Навески испарялись полностью, не образуя остатков. ИК спектры ТВН пленок соответствовали ИК спектрам исходных порошков. Исключение составили следующие соединения: из динитропроизводных (IIIч, IVщ) осаждаются глянцевые тонкие (менее 0.10 мкм) пленки, ИК спектры которых не идентичны ИК спектрам исходных порошков. Испарение этих образцов сопровождалось разложением веществ и образованием угольного остатка (до 15% по массе). Глянцевая поверхность и прозрачность ТВН пленок остальных азометинов остается без изменений в течение длительного времени (более 1 месяца).

Полученные пленки чувствительны к УФ излучению в области длин волн 200-380 нм. При их облучении через фотошаблон образуется скрытое изображение, из которого термопроявлением в вакууме при температурах, равных температуре испарителя при осаждении пленок, формируется рельеф негативного типа. Разрешающая способность ТВН пленок азометинов составляла 1-3 мкм в оптической фотолитографии. Недостатком пленок является их высокая энергетическая экспозиция (до 150 кДж/см³).

Методом лазерной абляционной литографии в ТВН пленках из синтезированных азометинов может быть сформирован рельеф с субмикронными элементами. ТВН пленки испытанных соединений устойчивы к воздействию атмосферного воздуха и видимого света и могут быть использованы в качестве желтых светофильтров. ТВН пленки из исследованных азометинов могут представлять интерес в нанотехнологии органических светодиодов в качестве буферного слоя, который препятствует диффузии атомов кислорода из прозрачного анода (ITO) (оксиды индия и олова) и снижает энергетический барьер для инжекции дырок [212].

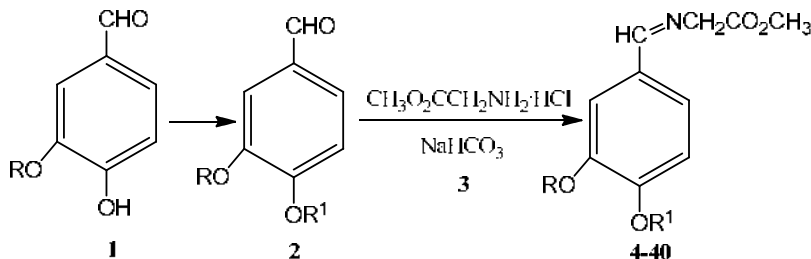
Более подробно материалы подглавы 3.20. изложены в работах [59, 60, 85, 120].

3.21. Азометины – производные метилового эфира глицина

Аминокислота глицин входит в состав многих белков и биологически активных соединений, из глицина в живых клетках синтезируются порфирины и пуриновые основания, и по имеющимся в литературе сведениям, многие производные аминокислот обладают высокой биологической активностью [239].

Является актуальным получение широкого гомологического ряда новых азометинов, содержащих простые и сложноэфирные группы **4-40** – производных замещенных бензальдегидов ванилинового ряда **2** и гидрохлорида метилового эфира глицина **3**.

Конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда **2** с гидрохлоридом метилового эфира глицина **3** в присутствии гидрокарбоната натрия (при стехиометрическом соотношении реагентов, 1:1:1), были синтезированы новые алкилароматические азометины (основания Шиффа), содержащие простые и сложноэфирные группы **4-40**. Конденсация проводилась кипячением смеси исходных реагентов в абсолютном метаноле в течение 30-45 мин. Азометины **4-40** были получены с препаративными выходами 78-89%.



R = CH₃ **4-26**, R¹ = H **4**, CH₃ **5**, CH₃C(O) **6**, C₂H₅C(O) **7**, CH₃(CH₂)₂C(O) **8**, (CH₃)₂CHC(O) **9**, CH₃(CH₂)₃C(O) **10**, (CH₃)₂CHCH₂C(O) **11**, CH₃(CH₂)₆C(O) **12**, CH₃(CH₂)₇C(O) **13**, CH₃(CH₂)₈C(O) **14**, CH₃(CH₂)₁₆C(O) **15**, H₂C=C(CH₃)C(O) **16**, C₆H₅CH(CH₃)CH₂C(O) **17**, C₆H₅C(O) **18**, 2,4-C₆H₃Cl₂C(O) **19**, 4-C₆H₄BrC(O) **20**, 3-C₆H₄(NO₂)C(O) **21**, *l*-AdC(O) **22**, *o*-HCB₁₀H₁₀CC(O) **23**, *m*-HCB₁₀H₁₀CC(O) **24**, CH₃OC(O) **25**, C₂H₅OC(O) **26**; R = C₂H₅ **27-40**, R¹ = H **27**, CH₃ **28**, CH₃C(O) **29**, C₂H₅C(O) **30**, CH₃(CH₂)₂C(O) **31**, (CH₃)₂CHC(O) **32**, CH₃(CH₂)₃C(O) **33**, (CH₃)₂CHCH₂C(O) **34**, 4-C₆H₄(CH₃)C(O) **35**, *l*-AdC(O) **36**, *o*-HCB₁₀H₁₀CC(O) **37**, *m*-HCB₁₀H₁₀CC(O) **38**, CH₃OC(O) **39**, C₂H₅OC(O) **40**.

Полученные азометины **4-40** представляют собой бесцветные или слабо окрашенные густые маслянистые жидкости или кристаллические вещества, не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение азометинов **4-40** доказано данными спектров ИК, УФ и ЯМР ¹H, элементного анализа и криоскопическим определением молекулярной массы. Чистота полученных соединений, по данным спектроскопии ЯМР ¹H, составила 94±2%. Результаты анализа и определения молекулярной массы всех синтезированных соединений отвечали вычисленным.

В ИК спектрах азометинов **4-40** наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν, см⁻¹): CH_{аром.} – 3080-3000, 870-620; CH_{алиф.} – 2995-2825; C=O_{эфирн.} – 1770-1739 **6-26, 29-40**; C=N – 1648-1643; C=C_{аром.} – 1603-1468; CO – 1270-1043 см⁻¹. В ИК спектре соединения **21** наличие группы NO₂ подтверждалось характеристическими полосами поглощения в области 1531 и 1348 см⁻¹. В ИК спектрах карборансодержащих азометинов **23, 24, 37, 38** имеются полосы поглощения CH_{карб.} – 3070 **23, 37** и 3032 **24, 38**; BH – 2680-2660 см⁻¹.

В УФ спектрах соединений **4-40** присутствуют характерные максимумы поглощения, $\lambda_{\text{макс.}}$ нм (ϵ): 208 (14000), 221 (13000), 255 (9000), 300 (400), обусловленные наличием в их молекулах фрагментов метилового эфира 4-(гидрокси-, алкокси- или ацилокси)-3-алкоксибензилиденаминоуксусной кислоты.

В спектрах ЯМР ^1H азометинов **4-40** сигналы протонов группы CH_2 проявляются в виде синглета области 3.20-3.40 м.д., сигналы CO_2Me – в виде синглета в диапазоне 3.62-3.79 м.д. В спектрах ЯМР ^1H азометинов **4-26** сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.74-3.80 м.д., в спектрах соединений **27-40** сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0.90-1.30 м.д. (Me) и квартета при 3.80-4.20 м.д. (CH_2). Сигналы ароматических протонов в соединениях **4-40** расположены в диапазоне 6.80-7.50 м.д.

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ^1H азометинов **4-40** присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп.

Алкилароматические азометины, содержащие простые и сложноэфирные группы 4-40 (общая методика). Смесь 5 ммоль бензальдегида ванилинового ряда **2**, 5 ммоль гидрохлорида метилового эфира глицина **3**, и 5 ммоль бикарбоната натрия в 30 мл абсолютного метанола кипятили 30-45 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Азометины **4-40** растворяли в 10 мл абсолютного эфира, раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, 40-100 мкм, II степень активности по Брокману, нейтральный. Элюент – дихлорметан.

По данной методике получены следующие соединения.

Метилловый эфир 4-гидрокси-3-метоксибензилиденаминоуксусной кислоты (IV). Выход 87%, d_{20}^{20} 1.2634, n_D^{20} 1.5725. Найдено, %: C 59.47; H 6.12; N 6.03. *M* 206.5. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 59.19; H 5.87; N 6.27. *M* 223.2.

Метилловый эфир 3,4-диметоксибензилиденаминоуксусной кислоты (V). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2275, n_D^{20} 1.5445. Найдено, %: C 61.08; H 6.39; N 5.42. *M* 224.1. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 60.75; H 6.37; N 5.90. *M* 237.3.

Метилловый эфир 4-ацетилокси-3-метоксибензилиденаминоуксусной кислоты (VI). Выход 79%, d_{20}^{20} 1.2419, n_D^{20} 1.5400. Найдено, %: C 59.11; H 5.67; N 5.13. *M* 244.8. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 58.86; H 5.70; N 5.28. *M* 256.3.

Метилловый эфир 3-метокси-4-пропионилоксибензилиденаминоуксусной кислоты (VII). Выход 78%, d_{20}^{20} 1.2388, n_D^{20} 1.5295. Найдено, %: C 60.63; H 6.28; N 4.57. *M* 262.6. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 60.21; H 6.14; N 5.02. *M* 279.3.

Метилловый эфир 4-бутироокси-3-метоксibenзилиденаминоуксусной кислоты (VIII). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.2106, n_D^{20} 1.5140. Найдено, %: C 61.86; H 6.84; N 4.35. *M* 280.3. $C_{15}H_{19}NO_5$. Вычислено, %: C 61.42; H 6.53; N 4.78. *M* 293.3.

Метилловый эфир 4-изобутироокси-3-метоксibenзилиденаминоуксусной кислоты (IX). Выход 81%, d_{20}^{20} 1.2128, n_D^{20} 1.5215. Найдено, %: C 61.64; H 6.70; N 4.47. *M* 285.0. $C_{15}H_{19}NO_5$. Вычислено, %: C 61.42; H 6.53; N 4.78. *M* 293.3.

Метилловый эфир 4-валероокси-3-метоксibenзилиденаминоуксусной кислоты (X). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.2003, n_D^{20} 1.5105. Найдено, %: C 62.85; H 7.01; N 4.59. *M* 294.2. $C_{16}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: C 62.53; H 6.89; N 4.56. *M* 307.3.

Метилловый эфир 4-изовалероокси-3-метоксibenзилиденаминоуксусной кислоты (XI). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2025, n_D^{20} 1.5080. Найдено, %: C 62.81; H 6.88; N 4.35. *M* 296.4. $C_{16}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: C 62.53; H 6.89; N 4.56. *M* 307.3.

Метилловый эфир 4-каприлоокси-3-метоксibenзилиденаминоуксусной кислоты (XII). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1954, n_D^{20} 1.5025. Найдено, %: C 65.77; H 7.92; N 3.79. *M* 333.4. $C_{19}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: C 65.31; H 7.79; N 4.01. *M* 349.4.

Метилловый эфир 3-метокси-4-пеларгонилоксибензилиденаминоуксусной кислоты (XIII). Выход 81%, d_{20}^{20} 1.1945, n_D^{20} 1.4975. Найдено, %: C 66.37; H 8.20; N 3.70. *M* 348.9. $C_{20}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: C 66.09; H 8.04; N 3.85. *M* 363.4.

Метилловый эфир 4-каприноокси-3-метоксibenзилиденаминоуксусной кислоты (XIV). Выход 83%, d_{20}^{20} 1.1935, n_D^{20} 1.4915. Найдено, %: C 66.98; H 8.37; N 3.32. *M* 361.5. $C_{21}H_{31}NO_5$. Вычислено, %: C 66.82; H 8.28; N 3.71. *M* 377.5.

Метилловый эфир 3-метокси-4-стеарилоксибензилиденаминоуксусной кислоты (XV). Выход 89%, т.пл. 36-37°C. Найдено, %: C 71.29; H 9.89; N 2.56. *M* 468.0. $C_{29}H_{47}NO_5$. Вычислено, %: C 71.13; H 9.67; N 2.86. *M* 489.7.

Метилловый эфир 4-метакрилоокси-3-метоксibenзилиденаминоуксусной кислоты (XVI). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.2210, n_D^{20} 1.5240. Найдено, %: C 62.12; H 6.00; N 4.47. *M* 278.3. $C_{15}H_{17}NO_5$. Вычислено, %: C 61.85; H 5.88; N 4.81. *M* 291.3.

Метилловый эфир 3-метокси-4-(3-фенилбутироокси)бензилиденаминоуксусной кислоты (XVII). Выход 80%, d_{20}^{20} 1.2318, n_D^{20} 1.5360. Найдено, %: C 68.20; H 6.11; N 3.48. *M* 360.1. $C_{21}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: C 68.28; H 6.28; N 3.79. *M* 369.4.

Метилловый эфир 4-бензоокси-3-метоксibenзилиденаминоуксусной кислоты (XVIII). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.2270, n_D^{20} 1.5525. Найдено, %: C 66.28; H 5.43; N 4.03. *M* 308.8. $C_{18}H_{17}NO_5$. Вычислено, %: C 66.05; H 5.23; N 4.28. *M* 327.3.

Метилловый эфир 4-(2,4-дихлорбензоокси)-3-метоксibenзилиденаминоуксусной кислоты (XIX). Выход 82%, т.пл. 77-78°C.

Найдено, %: C 54.86; H 3.72; Cl 17.48; N 3.24. *M* 387.4. C₁₈H₁₅Cl₂NO₅. Вычислено, %: C 54.56; H 3.82; Cl 17.90; N 3.54. *M* 396.2.

Метилловый эфир 4-(4-бромбензоилокси)-3-метоксибензилиденаминоуксусной кислоты (XX). Выход 80%, т.пл. 106-107°C. Найдено, %: C 53.58; H 4.08; Br 20.02; N 3.20. *M* 388.7. C₁₈H₁₆BrNO₅. Вычислено, %: C 53.22; H 3.97; Br 19.67; N 3.45. *M* 406.2.

Метилловый эфир 3-метокси-4-(3-нитробензоилокси)бензилиденаминоуксусной кислоты (XXI). Выход 80%, т.пл. 118-119°C. Найдено, %: C 58.36; H 4.48; N 7.10. *M* 361.2. C₁₈H₁₆N₂O₇. Вычислено, %: C 58.06; H 4.33; N 7.52. *M* 372.3.

Метилловый эфир 4-(1-адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиденаминоуксусной кислоты (XXII). Выход 82%, т.пл. 68-69°C. Найдено, %: C 68.94; H 7.19; N 3.23. *M* 372.7. C₂₂H₂₇NO₅. Вычислено, %: C 68.55; H 7.06; N 3.63. *M* 385.5.

Метилловый эфир 4-(*o*-карборан-*C*-метаноилокси)-3-метоксибензилиденаминоуксусной кислоты (XXIII). Выход 78%, т.пл. 94-95°C. Найдено, %: C 42.99; H 6.04; B 27.03; N 3.11. *M* 380.2. C₁₄H₂₃B₁₀NO₅. Вычислено, %: C 42.74; H 5.89; B 27.48; N 3.56. *M* 393.4.

Метилловый эфир 4-(*m*-карборан-*C*-метаноилокси)-3-метоксибензилиденаминоуксусной кислоты (XXIV). Выход 79%, т.пл. 96-97°C. Найдено, %: C 43.10; H 6.01; B 27.12; N 3.18. *M* 382.6. C₁₄H₂₃B₁₀NO₅. Вычислено, %: C 42.74; H 5.89; B 27.48; N 3.56. *M* 393.4.

Метилловый эфир 4-метилкарбонатоокси-3-метоксибензилиденаминоуксусной кислоты (XXV). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.2296, n_D^{20} 1.5365. Найдено, %: C 55.90; H 5.47; N 4.52. *M* 273.3. C₁₃H₁₅NO₆. Вычислено, %: C 55.51; H 5.38; N 4.98. *M* 281.3.

Метилловый эфир 3-метокси-4-этилкарбонатоокси-бензилиденаминоуксусной кислоты (XXVI). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.2235, n_D^{20} 1.5280. Найдено, %: C 57.23; H 5.89; N 4.70. *M* 284.8. C₁₄H₁₇NO₆. Вычислено, %: C 56.94; H 5.80; N 4.74. *M* 295.3.

Метилловый эфир 4-гидроксис-3-этоксисбензилиденаминоуксусной кислоты (XXVII). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2430, n_D^{20} 1.5590. Найдено, %: C 61.13; H 6.30; N 5.61. *M* 226.3. C₁₂H₁₅NO₄. Вычислено, %: C 60.75; H 6.37; N 5.90. *M* 237.3.

Метилловый эфир 4-метоксис-3-этоксисбензилиденаминоуксусной кислоты (XXVIII). Выход 87%, d_{20}^{20} 1.2212, n_D^{20} 1.5320. Найдено, %: C 62.44; H 6.97; N 5.32. *M* 245.7. C₁₃H₁₇NO₄. Вычислено, %: C 62.14; H 6.82; N 5.57. *M* 251.3.

Метилловый эфир 4-ацетилокси-3-этоксисбензилиденаминоуксусной кислоты (XXIX). Выход 81%, d_{20}^{20} 1.2356, n_D^{20} 1.5450. Найдено, %: C 60.56; H 6.32; N 4.73. *M* 264.2. C₁₄H₁₇NO₅. Вычислено, %: C 60.21; H 6.14; N 5.02. *M* 279.3.

Метилловый эфир 4-пропионилокси-3-этоксисбензилиденаминоуксусной кислоты (XXX). Выход 83%, d_{20}^{20} 1.2290, n_D^{20} 1.5260. Найдено, %: C 61.58; H 6.39; N 4.52. *M* 276.5. C₁₅H₁₉NO₅. Вычислено, %: C 61.42; H 6.53; N 4.78. *M* 293.3.

Метилловый эфир 4-бутирилокси-3-этоксibenзилденaминоуксyсной кислоты (XXXI). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.2066, n_D^{20} 1.5170. Найдено, %: С 62.85; Н 6.97; N 4.22. *М* 291.0. $C_{16}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 62.53; Н 6.89; N 4.56. *М* 307.3.

Метилловый эфир 4-изобутирилокси-3-этоксibenзилденaминоуксyсной кислоты (XXXII). Выход 80%, d_{20}^{20} 1.2095, n_D^{20} 1.5080. Найдено, %: С 62.93; Н 6.92; N 4.31. *М* 290.1. $C_{16}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 62.53; Н 6.89; N 4.56. *М* 307.3.

Метилловый эфир 4-валероиокси-3-этоксibenзилденaминоуксyсной кислоты (XXXIII). Выход 79%, d_{20}^{20} 1.1932, n_D^{20} 1.5180. Найдено, %: С 63.86; Н 7.22; N 4.13. *М* 312.6. $C_{17}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: С 63.54; Н 7.21; N 4.36. *М* 321.4.

Метилловый эфир 4-изовалероиокси-3-этоксibenзилденaминоуксyсной кислоты (XXXIV). Выход 79%, d_{20}^{20} 1.976, n_D^{20} 1.5095. Найдено, %: С 63.93; Н 7.36; N 4.02. *М* 316.4. $C_{17}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: С 63.54; Н 7.21; N 4.36. *М* 321.4.

Метилловый эфир 4-(4-метилбензоилокси)-3-этоксibenзилденaминоуксyсной кислоты (XXXV). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.2152, n_D^{20} 1.5445. Найдено, %: С 67.91; Н 6.04; N 4.04. *М* 350.1. $C_{20}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 67.59; Н 5.96; N 3.94. *М* 355.4.

Метилловый эфир 4-(1-адамтанметаноилокси)-3-этоксibenзилденaминоуксyсной кислоты (XXXVI). Выход 81%, т.пл. 64-65°C. Найдено, %: С 69.48; Н 7.10; N 3.12. *М* 386.7. $C_{23}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: С 69.15; Н 7.32; N 3.51. *М* 399.5.

Метилловый эфир 4-(*o*-карборан-С-метаноилокси)-3-этоксibenзилденaминоуксyсной кислоты (XXXVII). Выход 78%, т.пл. 87-88°C. Найдено, %: С 44.45; Н 6.43; В 26.19; N 3.10. *М* 388.2. $C_{15}H_{25}B_{10}NO_5$. Вычислено, %: С 44.21; Н 6.18; В 26.53; N 3.44. *М* 407.5.

Метилловый эфир 4-(*m*-карборан-С-метаноилокси)-3-этоксibenзилденaминоуксyсной кислоты (XXXVIII). Выход 82%, т.пл. 90-91°C. Найдено, %: С 44.67; Н 6.28; В 26.10; N 3.15. *М* 392.3. $C_{15}H_{25}B_{10}NO_5$. Вычислено, %: С 44.21; Н 6.18; В 26.53; N 3.44. *М* 407.5.

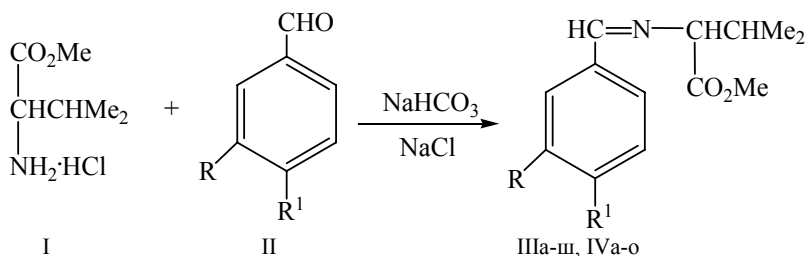
Метилловый эфир 4-метилкарбонатоокси-3-этоксibenзилденaминоуксyсной кислоты (XXXIX). Выход 80%, d_{20}^{20} 1.2206, n_D^{20} 1.5315. Найдено, %: С 57.19; Н 5.94; N 4.82. *М* 288.5. $C_{14}H_{17}NO_6$. Вычислено, %: С 56.94; Н 5.80; N 4.74. *М* 295.3.

Метилловый эфир 4-этилкарбонатоокси-3-этоксibenзилденaминоуксyсной кислоты (XL). Выход 81%, d_{20}^{20} 1.2164, n_D^{20} 1.5235. Найдено, %: С 58.61; Н 5.99; N 4.12. *М* 283.6. $C_{15}H_{19}NO_6$. Вычислено, %: С 58.25; Н 6.19; N 4.53. *М* 309.3.

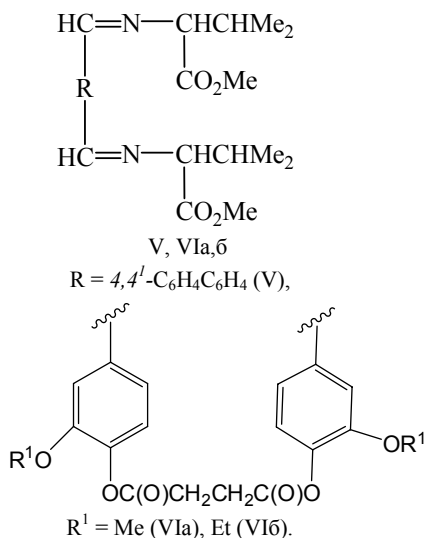
3.22. Азометины – производные метиловых эфиров *L*-валина и *L*- α -фенилаланина

Гидрохлорид метилового эфира *L*-валина (I) может служить удобным и доступным синтоном для синтеза хиральных азотсодержащих органических соединений [239-242]. Многие производные природных аминокислот, в частности, *o*-(*C*)-карборанил-*N*-аланина, обладают высокой антимикробной и противоопухолевой активностью [239].

Конденсацией гидрохлорида метилового эфира *L*-валина (I) с замещенными бензальдегидами ванилинового ряда (II) в присутствии гидрокарбоната натрия (при стехиометрическом соотношении реагентов, 1:1:1), были синтезированы новые хиральные алкилароматические азометины (основания Шиффа), содержащие простые и сложноэфирные группы (IIIа-ш, IVа-о, V, VIа,б). Конденсация проводилась путем кипячения смеси исходных реагентов в абсолютном метаноле в течение 30-45 мин. Хиральные алкилароматические азометины (IIIа-ш, IVа-о, V, VIа,б) были получены с препаративными выходами 78-89%.



III, R = R¹ = H (а); R = H, R¹ = MeO (б); R = MeO, R¹ = HO (в), MeO (г), MeC(O)O (д), EtC(O)O (е), PrC(O)O (ж), Me₂CHC(O)O (з), BuC(O)O (и), Me₂CHCH₂C(O)O (к), Me(CH₂)₆C(O)O (л), Me(CH₂)₈C(O)O (м), Me(CH₂)₁₆C(O)O (н), H₂C=C(Me)C(O)O (о), C₆H₅CH(Me)CH₂C(O)O (п), C₆H₅C(O)O (р), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O (с), 4-BrC₆H₄C(O)O (т), 3-O₂NC₆H₄C(O)O (у), MeOC(O)O (ф), EtOC(O)O (х), *L*-AdC(O)O (ц), *o*-HCB₁₀H₁₀CC(O)O (ч), *m*-HCB₁₀H₁₀CC(O)O (ш); IV, R¹ = EtO, R¹ = HO (а), MeO (б), MeC(O)O (в), EtC(O)O (г), PrC(O)O (д), Me₂CHC(O)O (е), BuC(O)O (ж), Me₂CHCH₂C(O)O (з), 4-MeC₆H₄C(O)O (и), MeOC(O)O (к), EtOC(O)O (л), *L*-AdC(O)O (м), *o*-HCB₁₀H₁₀CC(O)O (н), *m*-HCB₁₀H₁₀CC(O)O (о).



Полученные азометины (IIIa-ш, IVa-o, V, VIa,б) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные густые маслянистые жидкости или кристаллические вещества, не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение азометинов (IIIa-ш, IVa-o, V, VIa,б) доказано данными спектров ИК, УФ и ЯМР ^1H , элементного анализа и криоскопическим определением молекулярной массы. Чистота полученных соединений, по данным спектроскопии ЯМР ^1H , составила $94 \pm 2\%$.

В ИК спектрах азометинов (IIIa-ш, IVa-o, V, VIa,б) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3080-3000, 870-620; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2995-2825; $\text{C}=\text{O}_{\text{эфирн.}}$ – 1770-1739 (IIIд-ш, IVв-o, VIa,б); $\text{C}=\text{N}$ – 1643-1637; $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ – 1607-1417; CO – 1270-1033 см^{-1} . В ИК спектре соединения (IIIу) наличие группы NO_2 подтверждалось характеристическими полосами поглощения в области 1531 и 1348 см^{-1} . В ИК спектрах карборансодержащих азометинов (IIIч,ш, IVн,o) имеются полосы поглощения $\text{CH}_{\text{карб.}}$ – 3070 (IIIч,IVн) и 3032 (IIIш, IVo); BH – 2680-2660 см^{-1} .

В УФ спектрах соединений (IIIд-ш, IVв-o, VIa,б) присутствуют характерные максимумы поглощения, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (13000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (400), обусловленные наличием в их молекулах фрагментов метилового эфира (*E,S*)-2-(4-ацилокси-3-алкоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты.

В спектрах ЯМР ^1H азометинов (IIIa-ш, IVa-o, V, VIa,б) сигналы протонов группы Me_2C проявляются в виде двух дублетов в области 0.80-1.10 м.д., сигналы $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – в виде двух мультиплетов в области 2.15-2.60 м.д. и 3.30-3.70 м.д., сигналы CO_2Me – в виде синглета в диапазоне 3.65-3.75 м.д. В спектрах ЯМР ^1H азометинов (IIIб-ш, IVб, VIa) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.74-3.80 м.д., в спектрах соединений (IVa-o, VIб) сигналы

протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0.90-1.30 м.д. (Me) и квартета при 3.80-4.20 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов в соединениях (IIIa-ш, IVa-о, V, VIa,б) расположены в диапазоне 6.80-7.50 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглета в области 8.11-8.22 м.д., что характерно для азометинов (*E*)-конфигурации [200].

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ¹H азометинов (IIIa-ш, IVa-о, V, VIa,б) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп [1-7].

Хиральные алкилароматические азометины, содержащие простые и сложноэфирные группы (IIIa-ш, IVa-о). Смесь 5 ммоль гидрохлорида метилового эфира *l*-валина (I), 5 ммоль бензальдегида ванилинового ряда (II) и 5 ммоль бикарбоната натрия в 30 мл абсолютного метанола кипятили 30-45 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Азометины (IIIa-ш, IVa-о) растворяли в 10 мл абсолютного эфира, раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, 40-100 мкм, II степень активности по Брокману, нейтральный. Элюент – дихлорметан.

Метилловый эфир (*E,S*)-2-бензилиденамино-3-метилмасляной кислоты (IIIa). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.2630, n_D^{20} 1.5212, $[\alpha]_D^{20}$ -41.1°. Найдено, %: C 71.54; H 7.88; N 6.12. *M* 210.4. C₁₃H₁₇NO₂. Вычислено, %: C 71.21; H 7.81; N 6.39. *M* 219.3.

Метилловый эфир (*E,S*)-2-(4-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIб). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2801, n_D^{20} 1.5296, $[\alpha]_D^{20}$ -50.4°. Найдено, %: C 67.59; H 7.83; N 5.36. *M* 235.2. C₁₄H₁₉NO₃. Вычислено, %: C 67.45; H 7.68; N 5.62. *M* 249.3.

Метилловый эфир (*E,S*)-2-(4-гидрокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIв). Выход 78%, d_{20}^{20} 1.2864, n_D^{20} 1.5568, $[\alpha]_D^{20}$ -38.5°. Найдено, %: C 63.52; H 7.29; N 4.93. *M* 252.7. C₁₄H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 63.38; H 7.22; N 5.28. *M* 265.3.

Метилловый эфир (*E,S*)-2-(3,4-диметоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIг). Выход 89%, d_{20}^{20} 1.2814, n_D^{20} 1.5338, $[\alpha]_D^{20}$ -36.8°. Найдено, %: C 64.80; H 7.64; N 4.85. *M* 270.5. C₁₅H₂₁NO₄. Вычислено, %: C 64.50; H 7.58; N 5.01. *M* 279.3.

Метилловый эфир (*E,S*)-2-(4-ацетилокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIд). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.2410, n_D^{20} 1.5192, $[\alpha]_D^{20}$ -32.7°. Найдено, %: C 62.53; H 6.89; N 4.56. *M* 299.6. C₁₆H₂₁NO₅. Вычислено, %: C 62.53; H 6.89; N 4.56. *M* 307.3.

Метилловый эфир (*E,S*)-2-(3-метокси-4-пропионилоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIе). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2365, n_D^{20} 1.5198, $[\alpha]_D^{20}$ -31.0°. Найдено, %: C 63.86; H 7.35; N 4.07. *M* 314.8. C₁₇H₂₃NO₅. Вычислено, %: C 63.54; H 7.21; N 4.36. *M* 321.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-бутирилокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIж). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2280, n_D^{20} 1.5084, $[\alpha]_D^{20}$ -27.2°. Найдено, %: C 64.72; H 7.68; N 3.85. M 321.0. $C_{18}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: C 64.46; H 7.51; N 4.18. M 335.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-изобутирилокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIз). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.2212, n_D^{20} 1.4988, $[\alpha]_D^{20}$ -25.9°. Найдено, %: C 64.58; H 7.60; N 3.89. M 322.4. $C_{18}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: C 64.46; H 7.51; N 4.18. M 335.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-валерилокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIи). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.1840, n_D^{20} 1.5125, $[\alpha]_D^{20}$ -24.6°. Найдено, %: C 65.70; H 7.85; N 3.80. M 334.3. $C_{19}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: C 65.31; H 7.79; N 4.01. M 349.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-изовалерилокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIк). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1748, n_D^{20} 1.4926, $[\alpha]_D^{20}$ -25.2°. Найдено, %: C 65.76; H 7.92; N 3.82. M 335.1. $C_{19}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: C 65.31; H 7.79; N 4.01. M 349.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-каприлокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIл). Выход 81%, d_{20}^{20} 1.1730, n_D^{20} 1.4944, $[\alpha]_D^{20}$ -22.3°. Найдено, %: C 67.12; H 8.34; N 3.46. M 368.2. $C_{21}H_{31}NO_5$. Вычислено, %: C 66.82; H 8.28; N 3.71. M 377.5.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-каприноокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIм). Выход 83%, d_{20}^{20} 1.1645, n_D^{20} 1.4972, $[\alpha]_D^{20}$ -21.7°. Найдено, %: C 68.37; H 8.82; N 3.18. M 389.5. $C_{23}H_{35}NO_5$. Вычислено, %: C 68.12; H 8.70; N 3.45. M 405.5.

Метилловый эфир (E,S)-2-(3-метокси-4-стеарилоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIн). Выход 80%, т. пл. 37-38°C (метанол), $[\alpha]_D^{20}$ -17.4°. Найдено, %: C 72.23; H 10.07; N 2.49. M 501.6. $C_{31}H_{51}NO_5$. Вычислено, %: C 71.91; H 9.93; N 2.71. M 517.7.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-метакрилокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIо). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.210, n_D^{20} 1.5130, $[\alpha]_D^{20}$ -30.3°. Найдено, %: C 65.14; H 7.08; N 4.13. M 324.8. $C_{18}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: C 64.85; H 6.95; N 4.20. M 333.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-[3-метокси-4-(3-фенилбутирилокси)-бензилиденамино]-3-метилмасляной кислоты (IIIп). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.2303, n_D^{20} 1.5352, $[\alpha]_D^{20}$ -21.8°. Найдено, %: C 70.26; H 7.25; N 3.06. M 401.2. $C_{24}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: C 70.05; H 7.10; N 3.40. M 411.5.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-бензоилокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IIIр). Выход 89%, d_{20}^{20} 1.2415, n_D^{20} 1.5512, $[\alpha]_D^{20}$ -25.3°. Найдено, %: C 68.47; H 6.38; N 3.37. M 355.7. $C_{21}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: C 68.28; H 6.28; N 3.79. M 369.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(2,4-дихлорбензоилокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-метилмасляной кислоты (IIIс). Выход 83%, d_{20}^{20}

1.3419, n_D^{20} 1.5578, $[\alpha]_D^{20}$ -20.6°. Найдено, %: С 57.84; Н 4.82; Cl 15.85; N 2.93. *М* 419.1. $C_{21}H_{21}Cl_2NO_5$. Вычислено, %: С 57.55; Н 4.83; Cl 16.18; N 3.20. *М* 438.3.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(4-бромбензоилокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-метилмасляной кислоты (Шг). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.3503, n_D^{20} 1.5668, $[\alpha]_D^{20}$ -21.4°. Найдено, %: С 56.61; Н 5.07; Br 17.36; N 2.90. *М* 425.8. $C_{21}H_{22}BrNO_5$. Вычислено, %: С 56.26; Н 4.95; Br 17.82; N 3.12. *М* 448.3.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(3-нитробензоилокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-метилмасляной кислоты (Шу). Выход 80%, т. пл. 73-74°C, $[\alpha]_D^{20}$ -19.7°. Найдено, %: С 61.11; Н 5.38; N 6.43. *М* 402.6. $C_{21}H_{22}N_2O_7$. Вычислено, %: С 60.86; Н 5.35; N 6.76. *М* 414.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-метилкарбонатоокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (Шф). Выход 79%, d_{20}^{20} 1.2246, n_D^{20} 1.5065, $[\alpha]_D^{20}$ -32.5°. Найдено, %: С 59.84; Н 6.70; N 4.02. *М* 316.5. $C_{16}H_{21}NO_6$. Вычислено, %: С 59.43; Н 6.55; N 4.33. *М* 323.3.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-этилкарбонатоокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (Шх). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.2204, n_D^{20} 1.5048, $[\alpha]_D^{20}$ -30.4°. Найдено, %: С 60.88; Н 6.94; N 3.81. *М* 322.0. $C_{17}H_{23}NO_6$. Вычислено, %: С 60.52; Н 6.87; N 4.15. *М* 337.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(1-адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-метилмасляной кислоты (Шц). Выход 88%, т. пл. 60-61°C, $[\alpha]_D^{20}$ -26.6°. Найдено, %: С 70.56; Н 7.99; N 2.97. *М* 412.5. $C_{25}H_{33}NO_5$. Вычислено, %: С 70.23; Н 7.78; N 3.28. *М* 427.5.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(*о*-карборан-С-метаноилокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-метилмасляной кислоты (Шч). Выход 83%, т. пл. 76-77°C, $[\alpha]_D^{20}$ -21.7°. Найдено, %: С 48.25; Н 4.52; В 25.12; N 2.93. *М* 405.6. $C_{17}H_{19}B_{10}NO_5$. Вычислено, %: С 47.99; Н 4.50; В 25.41; N 3.29. *М* 425.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(*м*-карборан-С-метаноилокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-метилмасляной кислоты (Шш). Выход 80%, т. пл. 85-86°C, $[\alpha]_D^{20}$ -22.5°. Найдено, %: С 48.34; Н 4.59; В 25.02; N 2.98. *М* 410.2. $C_{17}H_{19}B_{10}NO_5$. Вычислено, %: С 47.99; Н 4.50; В 25.41; N 3.29. *М* 425.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-гидрокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IVa). Выход 80%, d_{20}^{20} 1.2835, n_D^{20} 1.5362, $[\alpha]_D^{20}$ -36.5°. Найдено, %: С 64.57; Н 7.66; N 4.82. *М* 265.4. $C_{15}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: С 64.50; Н 7.58; N 5.01. *М* 279.3.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-метокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IVб). Выход 83%, d_{20}^{20} 1.2663, n_D^{20} 1.5255, $[\alpha]_D^{20}$ -38.1°. Найдено, %: С 65.70; Н 8.00; N 4.34. *М* 281.4. $C_{16}H_{23}NO_4$. Вычислено, %: С 65.51; Н 7.90; N 4.77. *М* 293.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-ацетилокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-метилмасляной кислоты (IVв). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2370, n_D^{20} 1.5208, $[\alpha]_D^{20}$ -37.2°. Найдено, %: С 63.80; Н 7.32; N 4.02. *М* 313.2. $C_{17}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: С 63.54; Н 7.21; N 4.36. *М* 321.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-пропионилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилмасляной кислоты (IVг). Выход 87%, d_{20}^{20} 1.2342, n_D^{20} 1.5036, $[\alpha]_D^{20}$ -36.8°. Найдено, %: С 64.67; Н 7.68; N 3.95. *M* 362.3. $C_{18}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: С 64.46; Н 7.51; N 4.18. *M* 335.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-бутирилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилмасляной кислоты (IVд). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.2235, n_D^{20} 1.5070, $[\alpha]_D^{20}$ -34.0°. Найдено, %: С 65.67; Н 7.86; N 3.83. *M* 335.3. $C_{19}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: С 65.31; Н 7.79; N 4.01. *M* 349.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-изобутирилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилмасляной кислоты (IVе). Выход 86%, d_{20}^{20} 1.2206, n_D^{20} 1.5012, $[\alpha]_D^{20}$ -27.5°. Найдено, %: С 65.63; Н 7.82; N 3.80. *M* 339.4. $C_{19}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: С 65.31; Н 7.79; N 4.01. *M* 349.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-валерилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилмасляной кислоты (IVж). Выход 86%, d_{20}^{20} 1.1817, n_D^{20} 1.5170, $[\alpha]_D^{20}$ -25.6°. Найдено, %: С 66.36; Н 8.27; N 3.61. *M* 349.5. $C_{20}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: С 66.09; Н 8.04; N 3.85. *M* 363.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-изовалерилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилмасляной кислоты (IVз). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.1714, n_D^{20} 1.5028, $[\alpha]_D^{20}$ -24.8°. Найдено, %: С 66.31; Н 8.20; N 3.52. *M* 351.6. $C_{20}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: С 66.09; Н 8.04; N 3.85. *M* 363.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(4-метилбензоилокси)-3-этоксibenзилденамино]-3-метилмасляной кислоты (IVи). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.2226, n_D^{20} 1.5490, $[\alpha]_D^{20}$ -20.3°. Найдено, %: С 69.64; Н 6.97; N 3.19. *M* 385.8. $C_{23}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: С 69.50; Н 6.85; N 3.52. *M* 397.5.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-метилкарбонатоокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилмасляной кислоты (IVк). Выход 80%, d_{20}^{20} 1.2208, n_D^{20} 1.5090, $[\alpha]_D^{20}$ -34.8°. Найдено, %: С 60.80; Н 6.99; N 3.92. *M* 328.3. $C_{17}H_{23}NO_6$. Вычислено, %: С 60.52; Н 6.87; N 4.15. *M* 337.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-этилкарбонатоокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилмасляной кислоты (IVл). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.2168, n_D^{20} 1.5060, $[\alpha]_D^{20}$ -32.5°. Найдено, %: С 61.87; Н 7.23; N 3.76. *M* 337.4. $C_{18}H_{25}NO_6$. Вычислено, %: С 61.52; Н 7.17; N 3.99. *M* 351.4.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(1-адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилденамино]-3-метилмасляной кислоты (IVм). Выход 86%, d_{20}^{20} 1.2658, n_D^{20} 1.5280, $[\alpha]_D^{20}$ -21.0°. Найдено, %: С 70.93; Н 8.13; N 2.90. *M* 428.7. $C_{26}H_{35}NO_5$. Вычислено, %: С 70.72; Н 7.99; N 3.17. *M* 441.6.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(*о*-карборан-С-метаноилокси)-3-этоксibenзилденамино]-3-метилмасляной кислоты (IVн). Выход 80%, т. пл. 70-71°C, $[\alpha]_D^{20}$ -19.7°. Найдено, %: С 49.46; Н 5.06; В 24.18; N 2.90. *M* 418.7. $C_{18}H_{21}B_{10}NO_5$. Вычислено, %: С 49.19; Н 4.82; В 24.60; N 3.19. *M* 439.5.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(*м*-карборан-С-метаноилокси)-3-этоксibenзилденамино]-3-метилмасляной кислоты (IVо). Выход 81%, т. пл.

79-80°C, $[\alpha]_D^{20}$ -19.1°. Найдено, %: С 49.50; Н 5.03; В 24.11; N 2.92. M 422.3. $C_{18}H_{21}B_{10}NO_5$. Вычислено, %: С 49.19; Н 4.82; В 24.60; N 3.19. M 439.5.

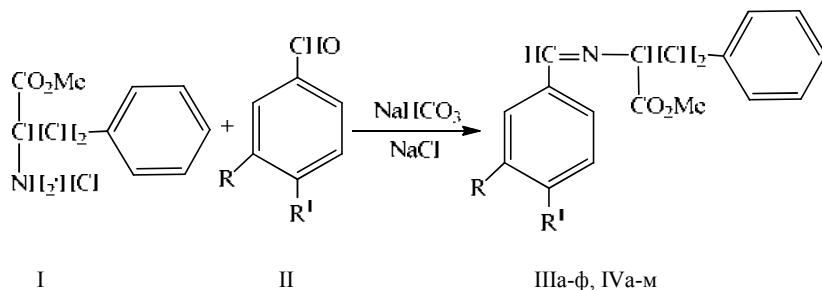
Диазометины (V, VIa,б). Получали и выделяли аналогично соединениям (IIIa-ш, IVa-о), кипячением смеси 10 ммоль (I), 5 ммоль (II) и 10 ммоль бикарбоната натрия в 50 мл абсолютного метанола в течение 45 мин.

(E,E,S,S)-2-Метил-1-метилкарбоксипропил-[4'-(2-метил-1-метилкарбоксипропил)-иминометилбифенил-4-илметил]амин (V). Выход 84%, т. пл. 124-125°C, $[\alpha]_D^{20}$ -62.6°. Найдено, %: С 71.69; Н 7.52; N 6.14. M 415.9. $C_{26}H_{32}N_2O_4$. Вычислено, %: С 71.53; Н 7.39; N 6.42. M 436.5.

Сукцинат метилового эфира (E,S)-2-(3-метоксибензилиден-4-иламино)-3-метилмасляной кислоты (VIa). Выход 87%, т. пл. 67-68°C, $[\alpha]_D^{20}$ -40.3°. Найдено, %: С 62.95; Н 6.59; N 4.18. M 598.2. $C_{32}H_{40}N_2O_{10}$. Вычислено, %: С 62.73; Н 6.58; N 4.57. M 612.7.

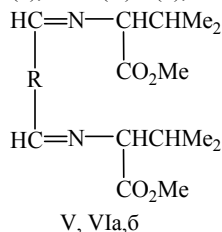
Сукцинат метилового эфира (E,S)-2-(3-этоксibenзилиден-4-иламино)-3-метилмасляной кислоты (VIб). Выход 83%, т. пл. 62-63°C, $[\alpha]_D^{20}$ -39.1°. Найдено, %: С 64.16; Н 7.08; N 4.05. M 618.5. $C_{34}H_{44}N_2O_{10}$. Вычислено, %: С 63.74; Н 6.92; N 4.37. M 640.7.

По аналогичной схеме были синтезированы производные метилового эфира *l*-3-фенилаланина (I). Конденсацией гидрохлорида метилового эфира *l*-3-фенилаланина (I) с замещенными бензальдегидами ванилинового ряда (II) в присутствии гидрокарбоната натрия (при стехиометрическом соотношении реагентов, 1:1:1), были синтезированы новые хиральные алкилароматические азометины (основания Шиффа), содержащие простые и сложноэфирные группы (IIIa-ф, IVa-м, V, VIa,б). Конденсация проводилась путем кипячения смеси исходных реагентов в абсолютном метаноле в течение 30-45 мин. Хиральные алкилароматические азометины (IIIa-ф, IVa-м, V, VIa,б) были получены с препаративными выходами 77-90%.



III, R = H, R¹ = MeO (а); R = MeO, R¹ = HO (б), MeO (в), MeC(O)O (г), EtC(O)O (д), PrC(O)O (е), Me₂CHC(O)O (ж), BuC(O)O (з), Me₂CHCH₂C(O)O (и), Me(CH₂)₈C(O)O (к), Me(CH₂)₁₆C(O)O (л), H₂C=C(Me)C(O)O (м), C₆H₅CH(Me)CH₂C(O)O (н), C₆H₅C(O)O (о), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O (п), 4-BrC₆H₄C(O)O (р), 3-O₂NC₆H₄C(O)O (с), MeOC(O)O (т), EtOC(O)O (у), *l*-AdC(O)O (ф), IV, R¹ = EtO, R¹ = HO (а), MeO (б), MeC(O)O (в), EtC(O)O (г),

PrC(O)O (д), Me₂CHC(O)O (е), BuC(O)O (ж), Me₂CHCH₂C(O)O (з), 4-MeC₆H₄C(O)O (и), MeOC(O)O (к), EtOC(O)O (л), *l*-AdC(O)O (м).



Полученные азометины (IIIa-ф, IVa-м, V, VIa,б) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные густые маслянистые жидкости или кристаллические вещества, не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение азометинов (IIIa-ф, IVa-м, V, VIa,б) доказано данными элементного анализа, спектров хромато-масс, ИК, УФ и ЯМР ¹H. Чистота полученных соединений составила 95±2%.

В ИК спектрах азометинов (IIIa-ф, IVa-м, V, VIa,б) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν, см⁻¹): CH_{аром.} – 3085-3000, 870-700; CH_{алиф.} – 2995-2825; C=O_{эфирн.} – 1770-1738 (IIIг-ф, IVв-м, VIa,б); C=N – 1643-1633; C=C_{аром.} – 1600-1418; CO – 1267-1025 см⁻¹. В ИК спектре соединения (IIIс) наличие группы NO₂ подтверждалось характеристическими полосами поглощения в области 1531 и 1348 см⁻¹.

В УФ спектрах соединений (IIIг-ф, IVв-м, VIa,б) присутствуют характерные максимумы поглощения, λ_{макс.}, нм (ε): 204 (25000), 260 (9000), 303 (5000), 402 (200), обусловленные наличием в их молекулах фрагментов метилового эфира (*E,S*)-2-(3-алкокси-4-ацилоксибензильденамино)-3-фенилпропионовой кислоты.

В спектрах ЯМР ¹H азометинов (IIIa-ф, IVa-м, V, VIa,б) сигналы протонов группы CH₂ проявляются в виде мультиплета в диапазоне 2.90-3.60 м.д., сигналы CH_{алиф.} – в виде мультиплета в области 4.05-4.65 м.д., сигналы CO₂Me – в виде синглета в диапазоне 3.74-3.76 м.д. В спектрах ЯМР ¹H азометинов (IIIa-ф, IVб, VIa) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.80-3.95 м.д., в спектрах соединений (IVa-м, VIб) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0.95-1.35 м.д. (Me) и квартета при 3.50-4.25 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов в соединениях (IIIa-ф, IVa-м, V, VIa,б) расположены в диапазоне 6.75-7.75 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглета в области 7.80-7.83 м.д., что характерно для азометинов (*E*)-конфигурации [200].

Хиральные алкилароматические азометины, содержащие простые и сложнэфирные группы (IIIa-ф, IVa-м). Смесь 5 ммоль гидрохлорида метилового эфира *l*-фенилаланина (I), 5 ммоль бензальдегида ванилинового ряда (II) и 5 ммоль бикарбоната натрия в 30 мл абсолютного метанола кипятили 30-45 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр,

растворитель удаляли в вакууме. Азометины (IIIa-ф, IVa-м) растворяли в 10 мл абсолютного эфира, раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, 40-100 мкм, II степень активности по Брокману, нейтральный. Элюент – дихлорметан.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-метоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIa). Выход 87%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 78-79°C, $[\alpha]_D^{20}$ -101.5°. Найдено, %: C 73.12; H 6.52; N 4.35. M^+ 297. $C_{18}H_{19}NO_3$. Вычислено, %: C 72.71; H 6.44; N 4.71. M 297.35.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-гидрокси-3-метоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIб). Выход 77%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 167-168°C, $[\alpha]_D^{20}$ -103.7°. Найдено, %: C 69.41; H 6.28; N 4.05. M^+ 313. $C_{18}H_{19}NO_4$. Вычислено, %: C 68.99; H 6.11; N 4.47. M 313.35.

Метилловый эфир (E,S)-2-(3,4-диметоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIв). Выход 91%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2488, n_D^{20} 1.5640, $[\alpha]_D^{20}$ -105.5°. Найдено, %: C 69.98; H 6.59; N 3.94. M^+ 327. $C_{19}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: C 69.71; H 6.47; N 4.28. M 327.37.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-ацетилокси-3-метоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIг). Выход 85%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 28-29°C, $[\alpha]_D^{20}$ -112.6°. Найдено, %: C 67.86; H 6.20; N 3.66. M^+ 355. $C_{20}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: C 67.59; H 5.96; N 3.94. M 355.38.

Метилловый эфир (E,S)-2-(3-метокси-4-пропионилоксибензилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIд). Выход 86%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 35-36°C, $[\alpha]_D^{20}$ -119.8°. Найдено, %: C 68.81; H 6.37; N 3.60. M^+ 369. $C_{21}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: C 68.28; H 6.28; N 3.79. M 369.41.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-бутирилокси-3-метоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIе). Выход 88%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 31-32°C, $[\alpha]_D^{20}$ -127.2°. Найдено, %: C 69.26; H 6.82; N 3.19. M^+ 383. $C_{22}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: C 68.91; H 6.57; N 3.65. M 383.44.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-изобутирилокси-3-метоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIж). Выход 87%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2124, n_D^{20} 1.5415, $[\alpha]_D^{20}$ -132.9°. Найдено, %: C 69.33; H 6.68; N 3.46. M^+ 383. $C_{22}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: C 68.91; H 6.57; N 3.65. M 383.44.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-валерилокси-3-метоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIз). Выход 85%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 87-88°C, $[\alpha]_D^{20}$ -130.6°. Найдено, %: C 69.92; H 7.03; N 3.25. M^+ 397. $C_{23}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: C 69.50; H 6.85; N 3.52. M 397.46.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-изовалерилокси-3-метоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIи). Выход 87%,

белое кристаллическое вещество, т.пл. 162-163°C, $[\alpha]_D^{20}$ -134.2°. Найдено, %: С 69.87; Н 6.99; N 3.20. M^+ 397. $C_{23}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: С 69.50; Н 6.85; N 3.52. M 397.46.

Метиловый эфир (E,S)-2-(4-каприноилокси-3-метоксибензилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (Шк). Выход 89%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 64-65°C, $[\alpha]_D^{20}$ -135.7°. Найдено, %: С 72.26; Н 8.16; N 2.76. M^+ 467. $C_{28}H_{37}NO_5$. Вычислено, %: С 71.92; Н 7.98; N 3.00. M 467.60.

Метиловый эфир (E,S)-2-(3-метокси-4-староилоксибензилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (Шл). Выход 91%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 52-53°C, $[\alpha]_D^{20}$ -139.2°. Найдено, %: С 74.86; Н 9.32; N 2.18. M^+ 579. $C_{36}H_{53}NO_5$. Вычислено, %: С 74.57; Н 9.21; N 2.42. M 579.81.

Метиловый эфир (E,S)-2-(4-метакрилоилокси-3-метоксибензилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (Шм). Выход 88%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2278, n_D^{20} 1.5605, $[\alpha]_D^{20}$ -126.5°. Найдено, %: С 69.51; Н 6.24; N 3.29. M^+ 381. $C_{22}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: С 69.28; Н 6.08; N 3.67. M 381.42.

Метиловый эфир (E,S)-2-[3-метокси-4-(3-фенилбутирилокси)бензилиденамино]-3-фенилпропионовой кислоты (Шн). Выход 90%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 45-46°C, $[\alpha]_D^{20}$ -138.0°. Найдено, %: С 73.63; Н 6.39; N 2.84. M^+ 459. $C_{28}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: С 73.18; Н 6.36; N 3.05. M 459.53.

Метиловый эфир (E,S)-2-(4-бензоилокси-3-метоксибензилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (Шо). Выход 86%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2512, n_D^{20} 1.5720, $[\alpha]_D^{20}$ -132.4°. Найдено, %: С 72.27; Н 5.68; N 3.08. M^+ 417. $C_{25}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: С 71.93; Н 5.55; N 3.36. M 417.45.

Метиловый эфир (E,S)-2-[4-(2,4-дихлорбензоилокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-фенилпропионовой кислоты (Шп). Выход 87%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2684, n_D^{20} 1.5855, $[\alpha]_D^{20}$ -144.1°. Найдено, %: С 62.18; Н 4.49; Cl 14.21; N 2.52. M^+ 486. $C_{25}H_{21}Cl_2NO_5$. Вычислено, %: С 61.74; Н 4.35; Cl 14.58; N 2.88. M 486.34.

Метиловый эфир (E,S)-2-[4-(4-бромбензоилокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-фенилпропионовой кислоты (Шр). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2707, n_D^{20} 1.5960, $[\alpha]_D^{20}$ -139.3°. Найдено, %: С 60.83; Н 4.67; Br 15.77; N 2.45. M^+ 496. $C_{25}H_{22}BrNO_5$. Вычислено, %: С 60.50; Н 4.47; Br 16.10; N 2.82. M 496.07.

Метиловый эфир (E,S)-2-[3-метокси-4-(3-нитробензоилокси)-бензилиденамино]-3-фенилпропионовой кислоты (Шс). Выход 82%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 132-133°C, $[\alpha]_D^{20}$ -151.2°. Найдено, %: С 65.23; Н 4.99; N 5.78. M^+ 462. $C_{25}H_{22}N_2O_7$. Вычислено, %: С 64.93; Н 4.80; N 6.06. M 462.45.

Метилловый эфир (E,S)-2-[4-(1-адамантилметаноилокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-фенилпропионовой кислоты (IIIг). Выход 87%, т.пл. 66-67°C, $[\alpha]_D^{20}$ -147.0°. Найдено, %: С 73.72; Н 7.17; N 2.63. M^+ 475. $C_{29}H_{33}NO_5$. Вычислено, %: С 73.24; Н 6.99; N 2.95. M 475.58.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-метилкарбонатоокси-3-метоксибензилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIу). Выход 82%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2288, n_D^{20} 1.5485, $[\alpha]_D^{20}$ -115.6°. Найдено, %: С 65.21; Н 5.82; N 3.56. M^+ 371. $C_{20}H_{21}NO_6$. Вычислено, %: С 64.68; Н 5.70; N 3.77. M 371.38.

Метилловый эфир (E,S)-2-(3-метокси-4-этилкарбонатооксибензилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIф). Выход 83%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2230, n_D^{20} 1.5460, $[\alpha]_D^{20}$ -117.1°. Найдено, %: С 65.89; Н 6.24; N 3.18. M^+ 385. $C_{21}H_{23}NO_6$. Вычислено, %: С 65.44; Н 6.02; N 3.63. M 385.41.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-гидроксиз-3-этоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IVа). Выход 78%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 143-144°C, $[\alpha]_D^{20}$ -102.8°. Найдено, %: С 70.08; Н 6.54; N 3.99. M^+ 327. $C_{19}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: С 69.71; Н 6.47; N 4.28. M 327.37.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-метокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IVб). Выход 80%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2414, n_D^{20} 1.5605, $[\alpha]_D^{20}$ -108.6°. Найдено, %: С 70.73; Н 6.85; N 3.87. M^+ 341. $C_{20}H_{23}NO_4$. Вычислено, %: С 70.36; Н 6.79; N 4.10. M 341.40.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-ацетилокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IVв). Выход 88%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 76-77°C, $[\alpha]_D^{20}$ -110.2°. Найдено, %: С 68.53; Н 6.34; N 3.55. M^+ 369. $C_{21}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: С 68.28; Н 6.28; N 3.79. M 369.41.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-пропионилокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IVг). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2110, n_D^{20} 1.5470, $[\alpha]_D^{20}$ -112.5°. Найдено, %: С 69.18; Н 6.73; N 3.40. M^+ 383. $C_{22}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: С 68.91; Н 6.57; N 3.65. M 383.44.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-бутирилокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IVд). Выход 89%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.1956, n_D^{20} 1.5505, $[\alpha]_D^{20}$ -100.4°. Найдено, %: С 69.67; Н 7.05; N 3.19. M^+ 397. $C_{23}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: С 69.50; Н 6.85; N 3.52. M 397.46.

Метилловый эфир (E,S)-2-(4-изобутирилокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IVе). Выход 89%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.1940, n_D^{20} 1.5435, $[\alpha]_D^{20}$ -87.0°. Найдено, %: С 69.77; Н 6.94; N 3.32. M^+ 397. $C_{23}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: С 69.50; Н 6.85; N 3.52. M 397.46.

Метиловый эфир (E,S)-2-(4-валероилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IVж). Выход 85%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 67-68°C, $[\alpha]_D^{20}$ -93.3°. Найдено, %: С 70.26; Н 7.30; N 3.08. M^+ 411. $C_{24}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: С 70.05; Н 7.10; N 3.40. M 411.49.

Метиловый эфир (E,S)-2-(4-изовалероилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IVз). Выход 83%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 42-43°C, $[\alpha]_D^{20}$ -99.6°. Найдено, %: С 70.38; Н 7.24; N 3.17. M^+ 411. $C_{24}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: С 70.05; Н 7.10; N 3.40. M 411.49.

Метиловый эфир (E,S)-2-[4-(4-метилбензоилокси)-3-этоксibenзилденамино]-3-фенилпропионовой кислоты (IVи). Выход 89%, белое кристаллическое вещество, т.пл. 75-76°C, $[\alpha]_D^{20}$ -116.4°. Найдено, %: С 73.14; Н 6.22; N 2.87. M^+ 445. $C_{27}H_{27}NO_5$. Вычислено, %: С 72.79; Н 6.11; N 3.14. M 445.51.

Метиловый эфир (E,S)-2-[4-(1-адамантилметаноилокси)-3-этоксibenзилденамино]-3-фенилпропионовой кислоты (IVк). Выход 84%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2326, n_D^{20} 1.5560, $[\alpha]_D^{20}$ -125.2°. Найдено, %: С 73.82; Н 7.37; N 2.80. M^+ 489. $C_{30}H_{35}NO_5$. Вычислено, %: С 73.59; Н 7.21; N 2.86. M 489.60.

Метиловый эфир (E,S)-2-(4-метилкарбонатоокси-3-этоксibenзилденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IVл). Выход 84%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2208, n_D^{20} 1.5500, $[\alpha]_D^{20}$ -110.7°. Найдено, %: С 65.80; Н 6.18; N 3.47. M^+ 385. $C_{21}H_{23}NO_6$. Вычислено, %: С 65.44; Н 6.02; N 3.63. M 385.41.

Метиловый эфир (E,S)-2-(4-этилкарбонатоокси-3-этоксibenзилденамино)-3-фенилпропионовой кислоты (IVм). Выход 83%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2164, n_D^{20} 1.5430, $[\alpha]_D^{20}$ -108.4°. Найдено, %: С 66.47; Н 6.52; N 3.24. M^+ 399. $C_{22}H_{25}NO_6$. Вычислено, %: С 66.15; Н 6.31; N 3.51. M 399.44.

Диазометины (V, VIa,б). Получали и выделяли аналогично соединениям (IIIa-ф, IVa-м), кипячением смеси 10 ммоль (I), 5 ммоль (II) и 10 ммоль бикарбоната натрия в 50 мл абсолютного метанола в течение 45 мин.

(E,E,S,S)-1-метилкарбокси-2-фенилэтил[4¹-(1-метилкарбокси-2-фенилэтил)иминометилбифенил-4-илметилен]амин (V). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2570, n_D^{20} 1.6025, $[\alpha]_D^{20}$ -188.3°. Найдено, %: С 76.93; Н 6.12; N 5.29. M^+ 532. $C_{34}H_{32}N_2O_4$. Вычислено, %: С 76.67; Н 6.06; N 5.26. M 532.63.

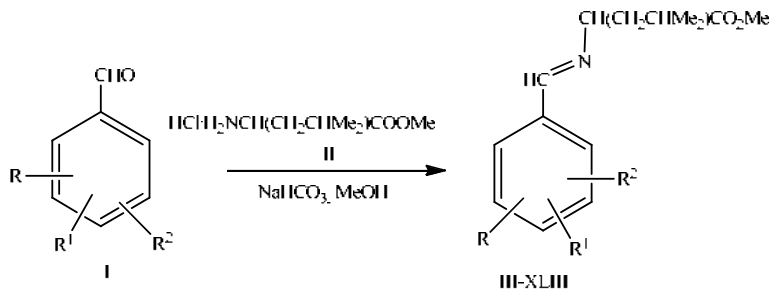
Сукцинат метилового эфира (E,S)-2-(3-метоксibenзилденил-4)-амино-3-фенилпропионовой кислоты (VIa). Выход 87%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2428, n_D^{20} 1.5585, $[\alpha]_D^{20}$ -174.5°. Найдено, %: С 74.87; Н 6.07; N 4.11. M^+ 644. $C_{40}H_{40}N_2O_6$. Вычислено, %: С 74.51; Н 6.25; N 4.34. M 644.76.

Сукцинат метилового эфира (*E,S*)-2-(3-этоксibenзиденил-4)-амино-3-фенилпропионовой кислоты (VI6). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.2342, n_D^{20} 1.5515, $[\alpha]_D^{20}$ -166.2°. Найдено, %: С 75.23; Н 6.68; N 3.76. M^+ 672. $C_{42}H_{44}N_2O_6$. Вычислено, %: С 74.98; Н 6.59; N 4.16. M 672.81.

Более подробно материалы подглавы 3.22. изложены в работах [86, 129].

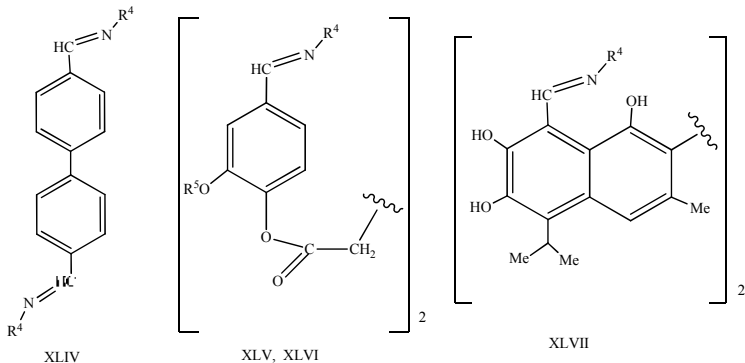
3.23. Метилвые эфиры (*E, S*)-2-аридиденамино-4-метилвалеридановых кислот

Аминокислота *L*-лейцин (2-амино-4-метилпентановая кислота) является основной составляющей всех природных белков, принимает активное участие в синтезе и распаде протеина. В человеческом организме *L*-лейцин в существенных количествах содержится в поджелудочной железе, печени, почках, селезёнке, в мышечных клетках и тканях, а также в составе белков сыворотки крови. *L*-Лейцин – одна из незаменимых аминокислот, которая не синтезируется клетками организма, поэтому поступает в организм исключительно в составе белков натуральной пищи. Отсутствие или нехватка *L*-лейцина в организме может привести к нарушениям обмена веществ, остановке роста и развития, снижению массы тела. *L*-Лейцин в сочетании с глутаминовой кислотой, метионином и другими аминокислотами активно используется для лечения болезней печени, анемии, мышечной дистрофии, некоторых форм токсикоза, а также при некоторых заболеваниях нервной системы и синдроме Менкеса [243, 244]. По имеющимся в литературе сведениям, многие производные природных аминокислот обладают высокой биологической активностью [239].



$R = R^1 = R^2 = \text{H}$ (III); $R = R^1 = \text{H}$, $R^2 = 4\text{-(HO)}$ (IV), 4-(MeO) (V); $R = \text{H}$, $R^1 = 2\text{-(HO)}$, $R^2 = 4\text{-(HO)}$ (VI), 3-(MeO) (VII); $R = \text{H}$, $R^1 = 3\text{-(HO)}$, $R^2 = 4\text{-(MeO)}$ (VIII); $R = \text{H}$, $R^1 = 3\text{-(MeO)}$, $R^2 = 4\text{-(HO)}$ (IX), $R^2 = 4\text{-(MeO)}$ (X); $R^1 + R^2 = \text{OCH}_2\text{O}$ (XI); $R = 3\text{-(MeO)}$, $R^1 = 4\text{-(MeO)}$, $R^2 = 6\text{-(Br)}$ (XII); $R = \text{H}$, $R^1 = 3\text{-(MeO)}$, $R^2 = 4\text{-(MeCO}_2\text{)}$ (XIII), $4\text{-(EtCO}_2\text{)}$ (XIV), $4\text{-(PrCO}_2\text{)}$ (XV), $4\text{-(i-PrCO}_2\text{)}$ (XVI), $4\text{-(BuCO}_2\text{)}$ (XVII), $4\text{-(i-BuCO}_2\text{)}$ (XVIII), $4\text{-[Me(CH}_2\text{)}_8\text{CO}_2\text{]}$ (XIX), $4\text{-[Me(CH}_2\text{)}_{11}\text{CO}_2\text{]}$ (XX), $4\text{-[Me(CH}_2\text{)}_{16}\text{CO}_2\text{]}$ (XXI), $4\text{-(C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{)}$ (XXII), $4\text{-(2,4-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{)}$ (XXIII), $4\text{-(3-O}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{)}$ (XXIV), $4\text{-(1-AdCO}_2\text{)}$ (XXV), $4\text{-(M-HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCO}_2\text{)}$ (XXVI), $4\text{-(MeOCO}_2\text{)}$ (XXVII), $4\text{-(EtOCO}_2\text{)}$ (XXVIII); $R = \text{H}$, $R^1 = 3\text{-(EtO)}$, $R^2 = 4\text{-(HO)}$

(XXIX), 4-(MeO) (XXX), 4-(MeCO₂) (XXXI), 4-(EtCO₂) (XXXII), 4-(PrCO₂) (XXXIII), 4-(*i*-PrCO₂) (XXXIV), 4-(BuCO₂) (XXXV), 4-(*i*-BuCO₂) (XXXVI), 4-(C₆H₅CO₂) (XXXVII), 4-(4-MeC₆H₄CO₂) (XXXVIII), 4-(2,4-Cl₂C₆H₃CO₂) (XXIX), 4-(3-O₂NC₆H₃CO₂) (XL), 4-(*m*-HCB₁₀H₁₀CCO₂) (XLI), 4-(MeOCO₂) (XLII), 4-(EtOCO₂) (XLIII).



XLIV-XLVII, R⁴ = CH(CH₂CHMe₂)CO₂Me, R⁵ = Me (XLV), Et (XLVI).

Является актуальным получение широкого гомологического ряда новых азометин, содержащих простые и сложноэфирные группы (III-XLVII) – производных замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) и гидрохлорида метилового эфира *L*-лейцина (II).

Конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с гидрохлоридом метилового эфира *L*-лейцина (II) в присутствии гидрокарбоната натрия (при соотношении реагентов, равном 1:1:1), были синтезированы новые хиральные (*E,S*)-алкилароматические азометины (основания Шиффа), содержащие простые и сложноэфирные группы (III- XLVII). Конденсация проводилась кипячением смеси исходных реагентов в абсолютном метаноле в течение 30-45 мин. (*E,S*)-Азометины (III-XLVII) были получены с выходами 75-88%.

Полученные (*E,S*)-азометины (III-XLVII) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные густые маслянистые жидкости или кристаллические вещества, не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений (см. таблицу). Строение (*E,S*)-азометин (III-XLVII) доказано данными спектров ИК, УФ и ЯМР ¹H, элементного анализа и криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 32.).

В ИК спектрах (*E,S*)-азометин (III-XLVII) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν, см⁻¹): CH_{аром.} – 3080-3000, 870-620; CH_{алиф.} – 2995-2825; C=O_{эфирн.} – 1770-1730; C=N – 1652-1630; C=C_{аром.} – 1606-1435; C–O – 1290-1035 см⁻¹. В ИК спектре соединений (XXIV, XL) наличие группы NO₂ подтверждалось характеристическими полосами поглощения в области 1531 и

1348 см⁻¹. В ИК спектрах карборансодержащих азометинов (XXVI, XLI) имеются полосы поглощения CH_{карб.} – 3060 и BH – 2680-2530 см⁻¹.

В УФ спектрах соединений (III-XLVII) присутствуют характерные максимумы поглощения, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (13000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (400), обусловленные наличием в их молекулах фрагментов метилового эфира (*E,S*)-2-арилиденамино-4-метилвалериановой кислоты.

В спектрах ЯМР ¹H (*E,S*)-азометинов (III-XLVII) сигналы протонов группы Me₂C проявляются в виде двух дублетов в области 0.8-1.1 м.д., группы CH₂CH – мультиплета 1.1-1.9 м.д., сигналы CO₂Me – в виде синглета в диапазоне 3.6-3.8 м.д., N–CH – триплета 3.8-4.2 м.д. В спектрах ЯМР ¹H азометинов (III-XXVIII, XXX, XLV) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.7-3.80 м.д., в спектрах соединений (XXIX-XLIII, XLVI) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0.9-1.3 м.д. (Me) и квартета при 3.8-4.2 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов в соединениях (III-XLVII) расположены в диапазоне 6.8-7.5 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглета в области 8.1-8.3 м.д., что характерно для азометинов (*E*)-конфигурации [200].

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ¹H (*E,S*)-азометинов (III-XLVII) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп.

Хиральные алкилароматические (*E,S*)-азометины, содержащие простые и сложноэфирные группы (III-XLIII). Смесь 5 ммоль бензальдегида ванилинового ряда (I), 5 ммоль гидрохлорида метилового эфира *L*-лейцина (квалификации «Ч.Д.А.», Т. пл. 148-149°C, $[\alpha]_D^{20} +13^\circ$ в H₂O, II) и 5 ммоль бикарбоната натрия в 30 мл абсолютного метанола кипятили 30-45 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Азометины (III-XLIII) растворяли в 10 мл абсолютного эфира, раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, 40-100 мкм, II степень активности по Брокману, нейтральный. Элюент – дихлорметан.

Бис-(*E,S*)-азометины (XLIV-XLVII). Получали и выделяли аналогично соединениям (III-XLIII), кипячением смеси 5 ммоль (I), 10 ммоль (II) и 10 ммоль бикарбоната натрия в 50 мл абсолютного метанола в течение 45 мин.

Таблица 32.

Свойства (*E,S*)-азометинов (III-XLVII).

№	Выход , %	Т. пл., °C	Найдено, %			Формула
			C	H	N	
III	87	масло	72.36	8.35	5.84	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂
IV	88	147-148	67.70	7.76	5.28	C ₁₄ H ₁₉ NO ₃
V	76	масло	68.73	8.24	4.96	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃
VI	77	масло	63.52	7.19	4.80	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄
VII	81	масло	64.92	7.65	4.67	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄
VIII	84	масло	64.67	7.44	4.79	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄
IX	83	масло	64.80	7.53	4.77	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄
X	87	масло	65.84	8.09	4.45	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄
XI	88	масло	65.15	7.12	4.82	C ₁₅ H ₁₉ NO ₄
XII ^a	87	масло	51.92	6.10	3.38	C ₁₆ H ₂₂ BrNO ₄
XIII	85	масло	63.83	7.39	3.91	C ₁₇ H ₂₃ NO ₅
XIV	85	масло	64.71	7.38	3.86	C ₁₈ H ₂₅ NO ₅
XV	83	масло	65.48	7.97	3.66	C ₁₉ H ₂₇ NO ₅
XVI	84	масло	65.65	8.03	3.60	C ₁₉ H ₂₇ NO ₅
XVII	85	масло	66.42	8.19	3.49	C ₂₀ H ₂₉ NO ₅
XVIII	86	масло	66.37	8.02	3.70	C ₂₀ H ₂₉ NO ₅
XIX	86	масло	69.44	9.26	2.92	C ₂₅ H ₃₉ NO ₅
XX	80	57-58	70.99	9.67	2.58	C ₂₈ H ₄₅ NO ₅
XXI	82	73-74	72.45	10.34	2.28	C ₃₃ H ₅₅ NO ₅
XXII	88	масло	69.23	6.72	3.44	C ₂₂ H ₂₅ NO ₅
XXIII ⁶	80	масло	58.50	5.29	2.81	C ₂₂ H ₂₃ Cl ₂ NO ₅
XXIV	81	масло	61.42	5.19	6.00	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₇
XXV	79	132-133	71.04	8.23	2.86	C ₂₆ H ₃₅ NO ₅
XXVI ^b	76	137-138	48.43	7.14	2.72	C ₁₈ H ₃₁ B ₁₀ NO ₅
XXVII	75	масло	60.84	7.02	3.78	C ₁₇ H ₂₃ NO ₆
XXVIII	75	масло	62.85	7.35	3.50	C ₁₈ H ₂₅ NO ₆
XXIX	82	масло	65.83	8.12	4.62	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄
XXX	80	масло	66.86	8.28	4.13	C ₁₇ H ₂₅ NO ₄
XXXI	79	масло	64.69	7.70	3.85	C ₁₈ H ₂₅ NO ₅
XXXII	78	масло	65.58	8.00	3.75	C ₁₉ H ₂₇ NO ₅
XXXIII	81	масло	66.42	8.25	3.41	C ₂₀ H ₂₉ NO ₅
XXXIV	82	масло	66.37	8.14	3.70	C ₂₀ H ₂₉ NO ₅
XXXV	80	масло	67.03	8.16	3.59	C ₂₁ H ₃₁ NO ₅
XXXVI	79	масло	67.16	8.45	3.42	C ₂₁ H ₃₁ NO ₅
XXXVII	80	масло	70.34	6.97	3.19	C ₂₃ H ₂₇ NO ₅

XXXVIII	77	масло	70.39	7.32	3.04	$C_{24}H_{29}NO_5$
XXXIX ^r	78	масло	59.52	5.58	2.61	$C_{23}H_{25}Cl_2 NO_5$
XL	80	масло	62.19	5.87	5.84	$C_{23}H_{26}N_2O_7$
XLf ^d	84	102-103	49.56	7.35	2.71	$C_{19}H_{33}B_{10}NO_5$
XLII	81	масло	61.85	7.38	3.60	$C_{18}H_{25}NO_6$
XLIII	80	масло	62.76	7.18	3.62	$C_{19}H_{27}NO_6$
XLIV	76	52-53	72.67	7.98	5.64	$C_{28}H_{36}N_2O_4$
XLV	80	масло	64.06	7.20	3.92	$C_{34}H_{44}N_2O_{10}$
XLVI	80	масло	64.94	7.41	3.90	$C_{36}H_{48}N_2O_{10}$
XLVII	78	256-257	68.19	7.52	3.60	$C_{44}H_{56}N_2O_{10}$

Продолжение таблицы 32.

№	Вычислено, %			M	
	C	H	N	Найдено	Вычислен о
III	72.07	8.21	6.00	219	233.31
IV	67.45	7.68	5.62	235	249.31
V	68.42	8.04	5.32	255	263.33
VI	63.38	7.22	5.28	254	265.30
VII	64.50	7.58	5.01	270	279.33
VIII	64.50	7.58	5.01	272	279.33
IX	64.50	7.58	5.01	269	279.33
X	65.51	7.90	4.77	282	293.36
XI	64.97	6.91	5.05	270	277.32
XII ^a	51.62	5.96	3.76	361	372.25
XIII	63.54	7.21	4.36	312	321.37
XIV	64.46	7.51	4.18	322	335.39
XV	65.31	7.79	4.01	336	349.42
XVI	65.31	7.79	4.01	338	349.42
XVII	66.09	8.04	3.85	347	363.45
XVIII	66.09	8.04	3.85	353	363.45
XIX	69.25	9.07	3.23	420	435.58
XX	70.70	9.54	2.94	461	475.66
XXI	72.62	10.16	2.57	532	545.79
XXII	68.91	6.57	3.65	374	383.44
XXIII ^o	58.42	5.13	3.10	440	452.33
XXIV	61.67	5.65	6.54	418	428.44
XXV	70.72	7.99	3.17	432	441.56
XXVI ^b	48.09	6.95	3.12	437	449.55

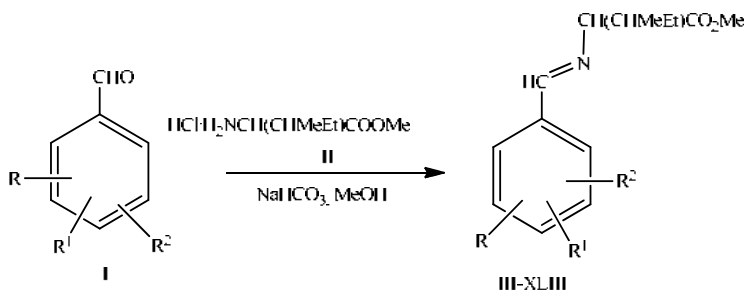
XXVII	60.52	6.87	4.15	330	337.37
XXVIII	61.52	7.17	3.99	342	351.39
XXIX	65.51	7.90	4.77	284	293.36
XXX	66.43	8.20	4.56	295	307.38
XXXI	64.46	7.51	4.18	324	335.39
XXXII	65.31	7.79	4.01	339	349.42
XXXIII	66.09	8.04	3.85	352	363.45
XXXIV	66.09	8.04	3.85	353	363.45
XXXV	66.82	8.28	3.71	364	377.47
XXXVI	66.82	8.28	3.71	370	377.47
XXXVII	69.50	6.85	3.52	388	397.46
XXXVIII	70.05	7.10	3.40	399	411.49
XXXIX ^r	59.24	5.40	3.00	451	466.35
XL	62.43	5.92	6.33	433	442.46
XLI ^a	49.23	7.18	3.02	455	463.58
XLII	61.52	7.17	3.99	344	351.39
XLIII	62.45	7.45	3.83	357	365.42
XLIV	72.39	7.81	6.03	450	464.60
XLV	63.74	6.92	4.37	627	640.72
XLVI	64.65	7.23	4.19	658	668.77
XLVII	68.37	7.30	3.62	750	772.92

3.24. Метилловые эфиры (*E*,2*S*,3*S*)-2-арилиденамино-3-метилвалериановых кислот

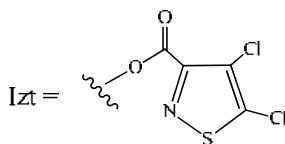
L-Изолейцин – одна из незаменимых аминокислот, необходимых для синтеза гемоглобина, она стабилизирует и регулирует уровень сахара в крови и процессы энергообеспечения. Метаболизм *L*-изолейцина происходит в мышечной ткани. *L*-Изолейцин необходим при многих психических заболеваниях, дефицит этой аминокислоты приводит к возникновению симптомов, сходных с гипогликемией. При недостаточности ферментов, катализирующих декарбоксилирование *L*-изолейцина, возникает кетоацидурия. Обладая углеводородной боковой цепью, *L*-изолейцин относится к числу гидрофобных аминокислот. Характерной особенностью боковой цепи *L*-изолейцина является её хиральность. Для изолейцина возможны четыре стереоизомера, включая два возможных диастереомера *L*-изолейцина. В природе, однако, *L*-изолейцин присутствует лишь в одной энантиомерной форме – (2*S*,3*S*)-2-амино-3-метилвалериановой кислоты. Как и другие незаменимые аминокислоты, *L*-изолейцин не синтезируется в организмах животных, и должен поступать извне, обычно в составе белков. В растениях и микроорганизмах *L*-изолейцин

синтезируется посредством нескольких стадий, начиная от пировиноградной кислоты и α -кетоглутарата. К пищевым источникам изолейцина относятся миндаль, кешью, турецкий горох, чечевица, рожь, большинство семян, соевые белки, молоко, куриное мясо, яйца и рыба [240-245].

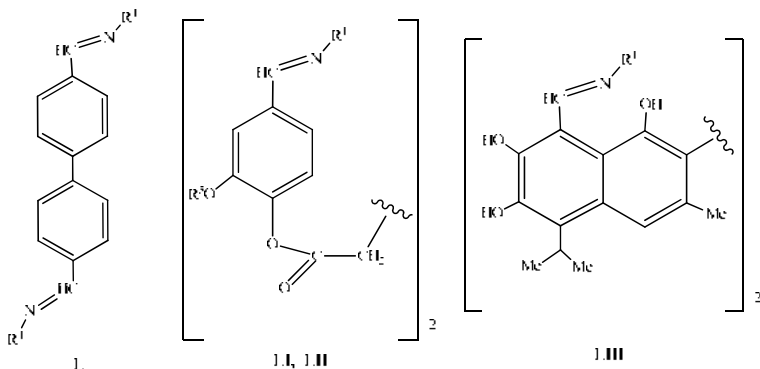
Поэтому является актуальным получение широкого ряда новых азометинов, содержащих простые и сложноэфирные группы – производных замещенных бензальдегидов ванилинового ряда, их аналогов и гомологов, а также госсипола [2,2'-бис-(1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-нафталальдегида)]. Конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с гидрохлоридом метилового эфира *L*-изолейцина (II) в присутствии гидрокарбоната натрия (при соотношении реагентов, равном 1:1:1), были синтезированы новые хиральные (*E*,2*S*,3*S*)-алкилароматические азометины (основания Шиффа), содержащие простые и сложноэфирные группы (III-LIII). Конденсация проводилась кипячением смеси исходных реагентов в абсолютном метаноле в течение 30-45 мин. (*E*,2*S*,3*S*)-Азометины (III-LIII) были получены с выходами 74-88%.



R = R¹ = R² = H (III); R = R¹ = H, R² = 4-(HO) (IV), 4-(MeO) (V), 4-(HO₂C) (VI); R = H, R¹ = 2-(HO), R² = 4-(HO) (VII), 3-(MeO) (VIII); R = H, R¹ = 3-(HO), R² = 4-(MeO) (IX); R = H, R¹ = 3-(MeO), R² = 4-(HO) (X), R² = 4-(MeO) (XI); R¹ + R² = OCH₂O (XII); R = 3-(MeO), R¹ = 4-(MeO), R² = 6-(Br) (XIII); R = H, R¹ = 3-(MeO), R² = 4-(MeCO₂) (XIV), 4-(EtCO₂) (XV), 4-(PrCO₂) (XVI), 4-(*i*-PrCO₂) (XVII), 4-(BuCO₂) (XVIII), 4-(*i*-BuCO₂) (XIX), 4-[Me(CH₂)₈CO₂] (XX), 4-[Me(CH₂)₁₁CO₂] (XXI), 4-[Me(CH₂)₁₆CO₂] (XXII), 4-(C₆H₅CO₂) (XXIII), 4-(2,4-Cl₂C₆H₃CO₂) (XXIV), 4-(3-O₂NC₆H₃CO₂) (XXV), 4-(4-O₂NC₆H₃CO₂) (XXVI), 4-(*m*-HCB₁₀H₁₀CCO₂) (XXVII), 4-(MeOCO₂) (XXVIII), 4-(EtOCO₂) (XXIX); R = H, R¹ = 3-(EtO), R² = 4-(HO) (XXX), 4-(MeO) (XXXI), 4-(MeCO₂) (XXXII), 4-(EtCO₂) (XXXIII), 4-(PrCO₂) (XXXIV), 4-(*i*-PrCO₂) (XXXV), 4-(BuCO₂) (XXXVI), 4-(*i*-BuCO₂) (XXXVII), 4-(C₆H₅CO₂) (XXXVIII), 4-(4-MeC₆H₄CO₂) (XXXIX), 4-(2,4-Cl₂C₆H₃CO₂) (XL), 4-(3-O₂NC₆H₃CO₂) (XLI), 4-(4-O₂NC₆H₃CO₂) (XLII), 4-(*m*-HCB₁₀H₁₀CCO₂) (XLIII), 4-(MeOCO₂) (XLIV), 4-(EtOCO₂) (XLV); R = R¹ = H, R² = 4-(*l*-tCO₂) (XLVI); R = H, R¹ = 3-(*l*-tCO₂), R² = 4-(MeO) (XLVII); R = H, R¹ = 3-(MeO), R² = 4-(*l*-tCO₂) (XLVIII); R = H, R¹ = 3-(EtO), R² = 4-(*l*-tCO₂) (XLIX);



XLVI-XLIX



L-LIII, $R^4 = \text{CH}(\text{CHMeEt})\text{CO}_2\text{Me}$, $R^5 = \text{Me}$ (LI), Et (LII).

Полученные (*E*,2*S*,3*S*)-азометины (III-LIII) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные густые маслянистые жидкости или кристаллические вещества, не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение (*E*,2*S*,3*S*)-азометинов (III-LIII) доказано данными спектров ИК, УФ и ЯМР ^1H , данными элементного анализа и хромато-масс-спектрометрии.

В ИК спектрах (*E*,2*S*,3*S*)-азометинов (III-LIII) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , cm^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3080-3000, 870-620; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2995-2825; $\text{C=O}_{\text{эфирн.}}$ – 1770-1730; C=N – 1652-1630; $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1606-1435; C-O – 1290-1035 cm^{-1} . В ИК спектре соединений (XXV, XXVI, XLI, XLII) наличие группы NO_2 подтверждалось характеристическими полосами поглощения в области 1530 и 1350 cm^{-1} . В ИК спектрах карборансодержащих азометинов (XXVII, XLIII) имеются полосы поглощения $\text{CH}_{\text{карб.}}$ – 3060 и BH – 2680-2530 cm^{-1} .

В УФ спектрах соединений (III-LIII) присутствуют характерные максимумы поглощения, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (13000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (400), обусловленные наличием в их молекулах фрагментов метилового эфира (*E*,2*S*,3*S*)-2-арилденамино-4-метилвалериановой кислоты.

В спектрах ЯМР ^1H (*E*,2*S*,3*S*)-азометинов (III-LIII) сигналы протонов группы CHMe проявляются в виде дублетов в области 0.8-1.1 м.д. (3H), группы CH_2Me – триплетов в области 0.7-1.1 м.д. (3H), сигналы CHMeEt и CH_2 – в виде мультиплетов в области 1.0-2.3 м.д. (3H), сигналы CO_2Me – в виде синглетов в диапазоне 3.6-3.8 м.д. (3H), NCH – дублетов в области 3.8-4.2 м.д. (1H). В спектрах ЯМР ^1H азометинов (V, VIII-XXIX, XXXI, XLII, XLIII, LI) сигналы

протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.7-3.90 м.д. (3H), в спектрах соединений (XXX-XLV, XLIX, LI) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0.9-1.3 м.д. (3H, Me) и квартета при 3.8-4.2 м.д. (2H, CH₂). Сигналы ароматических протонов в соединениях (III-LIII) расположены в диапазоне 6.7-7.7 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглета в области 8.1-8.3 м.д. (1H), что характерно для азометинов (*E*)-конфигурации [200].

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ¹H (*E*,2*S*,3*S*)-азометинов (III-LIII) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложнэфирных групп [246]. Синтезированные хиральные (*E*,2*S*,3*S*)-азометины (III-LIII), благодаря сочетанию в своем составе фрагментов аминокислоты и вторичных растительных метаболитов, представляют интерес для изучения их биологической активности.

Хиральные алкилароматические (*E*,2*S*,3*S*)-азометины, содержащие простые и сложнэфирные группы (III- XLIX). Смесь 5 ммоль бензальдегида ванилинового ряда (I), 5 ммоль гидрохлорида метилового эфира *L*-изолейцина (квалификации «Ч.Д.А.», Т. пл. 99-100°C, [α]_D²⁰ +27.0°, с = 2% в H₂O, II) и 5 ммоль бикарбоната натрия в 30 мл абсолютного метанола кипятили 30-45 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Азометины (III-XLIX) растворяли в 10 мл абсолютного эфира, раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, 40-100 мкм, II степень активности по Брокману, нейтральный. Элюент – дихлорметан.

По данной методике получены следующие соединения.

Метилловый эфир (*E*,2*S*,3*S*)-2-(бензилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (III). Выход 87%, т. пл. 37-38°C. Найдено, %: C 72.34; H 8.35; N 5.76. *M*⁺ 233. C₁₄H₁₉NO₂. Вычислено, %: C 72.07; H 8.21; N 6.00. *M* 233.31. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1736 (C=O), 1642 (C=N).

Метилловый эфир (*E*,2*S*,3*S*)-2-(4-гидроксibenзилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (IV). Выход 84%, т. пл. 85-86°C. Найдено, %: C 67.74; H 7.65; N 5.29. *M*⁺ 249. C₁₄H₁₉NO₃. Вычислено, %: C 67.45; H 7.68; N 5.62. *M* 249.31. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1736 (C=O), 1632 (C=N).

Метилловый эфир (*E*,2*S*,3*S*)-2-(4-метоксibenзилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (V). Выход 80%, *d*₂₀²⁰ 1.0418, *n*_D²⁰ 1.5255. Найдено, %: C 68.78; H 8.22; N 5.04. *M*⁺ 263. C₁₅H₂₁NO₃. Вычислено, %: C 68.42; H 8.04; N 5.32. *M* 263.33. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1739 (C=O), 1641 (C=N).

Метилловый эфир (*E*,2*S*,3*S*)-2-(4-карбоксibenзилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (VI). Выход 86%, т. пл. 112-113°C. Найдено, %: C 65.27; H 7.13; N 4.79. *M*⁺ 277. C₁₅H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 64.97; H 6.91; N 5.05. *M* 277.32. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1746 (C=O), 1635 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(2,4-дигидроксibenзилденaмино)-3-метилвалериановой кислоты (VII). Выход 80%, d_{20}^{20} 1.2844, n_D^{20} 1.5660. Найдено, %: C 63.59; H 7.34; N 4.98. M^+ 265. $C_{14}H_{19}NO_4$. Вычислено, %: C 63.38; H 7.22; N 5.28. M 265.30. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1740 (C=O), 1631 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(2-гидроксi-3-метоксibenзилденaмино)-3-метилвалериановой кислоты (VIII). Выход 81%, d_{20}^{20} 1.2660, n_D^{20} 1.5390. Найдено, %: C 64.80; H 7.68; N 4.92. M^+ 279. $C_{15}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: C 64.50; H 7.58; N 5.01. M 279.33. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1742 (C=O), 1632 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(3-гидроксi-4-метоксibenзилденaмино)-3-метилвалериановой кислоты (IX). Выход 87%, d_{20}^{20} 1.2634, n_D^{20} 1.5380. Найдено, %: C 64.87; H 7.46; N 4.88. M^+ 279. $C_{15}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: C 64.50; H 7.58; N 5.01. M 279.33. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1736 (C=O), 1639 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-гидроксi-3-метоксibenзилденaмино)-3-метилвалериановой кислоты (X). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2765, n_D^{20} 1.5435. Найдено, %: C 64.76; H 7.70; N 4.67. M^+ 279. $C_{15}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: C 64.50; H 7.58; N 5.01. M 279.33. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1738 (C=O), 1637 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(3,4-диметоксibenзилденaмино)-3-метилвалериановой кислоты (XI). Выход 86%, d_{20}^{20} 1.0845, n_D^{20} 1.5320. Найдено, %: C 65.88; H 8.13; N 4.47. M^+ 293. $C_{16}H_{23}NO_4$. Вычислено, %: C 65.51; H 7.90; N 4.77. M 293.36. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1739 (C=O), 1640 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(бензо[d][1,3]диоксол-5-илметиленамино)-3-метилвалериановой кислоты (XII). Выход 77%, d_{20}^{20} 1.0972, n_D^{20} 1.5385. Найдено, %: C 65.17; H 7.11; N 4.85. M^+ 277. $C_{15}H_{19}NO_4$. Вычислено, %: C 64.97; H 6.91; N 5.05. M 277.32. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1739 (C=O), 1639 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(6-бром-3,4-диметоксibenзилденaмино)-3-метилвалериановой кислоты (XIII). Выход 85%, т. пл. 27-28°C. Найдено, %: C 51.97; H 6.20; Br 21.05; N 3.38. M^+ 372. $C_{16}H_{22}BrNO_4$. Вычислено, %: C 51.62; H 5.96; Br 21.46; N 3.76. M 372.25. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1740 (C=O), 1631 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-ацетилокси-3-метоксibenзилденaмино)-3-метилвалериановой кислоты (XIV). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0762, n_D^{20} 1.5200. Найдено, %: C 63.91; H 7.29; N 3.96. M^+ 321. $C_{17}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: C 63.54; H 7.21; N 4.36. M 321.37. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1768, 1740 (C=O), 1641 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(3-метоксi-4-пропионилоксибензилденaмино)-3-метилвалериановой кислоты (XV). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.0722, n_D^{20} 1.5190. Найдено, %: C 64.87; H 7.62; N 3.85. M^+ 335. $C_{18}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: C 64.46; H 7.51; N 4.18. M 335.39. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1767, 1741 (C=O), 1643 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-бутирокси-3-метоксibenзилденaмино)-3-метилвалериановой кислоты (XVI). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.0688, n_D^{20} 1.5115. Найдено, %: C 65.65; H 7.86; N 3.74. M^+ 349. $C_{19}H_{27}NO_5$.

Вычислено, %: C 65.31; H 7.79; N 4.01. *M* 349.42. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1768, 1741 (C=O), 1641 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-изобутирилокси-3-метоксibenзилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XVII). Выход 80%, d_{20}^{20} 1.0635, n_D^{20} 1.5135. Найдено, %: C 65.60; H 7.81; N 3.86. M^+ 349. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 65.31; H 7.79; N 4.01. *M* 349.42. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1762, 1740 (C=O), 1642 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-валерилокси-3-метоксibenзилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XVIII). Выход 79%, d_{20}^{20} 1.0612, n_D^{20} 1.5120. Найдено, %: C 66.63; H 8.15; N 3.49. M^+ 363. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 66.09; H 8.04; N 3.85. *M* 363.45. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1738 (C=O), 1638 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-изовалерилокси-3-метоксibenзилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XIX). Выход 78%, d_{20}^{20} 1.0624, n_D^{20} 1.5055. Найдено, %: C 66.42; H 8.20; N 3.73. M^+ 363. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 66.09; H 8.04; N 3.85. *M* 363.45. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1738 (C=O), 1640 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-каприлокси-3-метоксibenзилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XX). Выход 77%, d_{20}^{20} 1.0198, n_D^{20} 1.4995. Найдено, %: C 69.67; H 9.34; N 2.86. M^+ 433. $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 69.25; H 9.07; N 3.23. *M* 433.58. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1740 (C=O), 1640 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(3-метокси-4-тридеcanoилоксибензилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXI). Выход 84%, d_{20}^{20} 0.9958, n_D^{20} 1.4755. Найдено, %: C 71.08; H 9.46; N 2.66. M^+ 475. $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 70.70; H 9.54; N 2.94. *M* 475.66. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1740 (C=O), 1638 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(3-метокси-4-стеарилоксибензилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXII). Выход 86%, т. пл. 63–64°C. Найдено, %: C 72.96; H 10.41; N 2.15. M^+ 545. $\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 72.62; H 10.16; N 2.57. *M* 545.79. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1767, 1737 (C=O), 1644 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-бензоилокси-3-метоксibenзилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXIII). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.3363, n_D^{20} 1.5490. Найдено, %: C 69.23; H 6.68; N 3.22. M^+ 383. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 68.91; H 6.57; N 3.65. *M* 383.44. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1736 (C=O), 1638 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-[4-(2,4-дихлорбензоилокси)-3-метоксibenзилденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XXIV). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.3972, n_D^{20} 1.5555. Найдено, %: C 58.79; H 5.31; Cl 15.26; N 2.84. M^+ 452. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 58.42; H 5.13; Cl 15.68; N 3.10. *M* 452.33. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1737 (C=O), 1640 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-[3-метокси-4-(3-нитробензоилокси)-бензилиденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XXV). Выход 82%, т. пл. 57-58°C. Найдено, %: C 62.01; H 5.45; N 6.19. M^+ 428. $C_{22}H_{24}N_2O_7$. Вычислено, %: C 61.67; H 5.65; N 6.54. M 428.44. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1734 (C=O), 1637 (C=N), 1549, 1351 (NO_2).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-[3-метокси-4-(4-нитробензоилокси)-бензилиденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XXVI). Выход 88%, т. пл. 66-67°C. Найдено, %: C 61.93; H 5.72; N 6.27. M^+ 428. $C_{22}H_{24}N_2O_7$. Вычислено, %: C 61.67; H 5.65; N 6.54. M 428.44. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1732 (C=O), 1638 (C=N), 1519, 1347 (NO_2).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-[4-(*m*-карборанил-*C*-формиокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XXVII). Выход 80%, d_{20}^{20} 1.3485, n_D^{20} 1.5490. Найдено, %: C 48.72; H 7.13; B 23.79; N 2.80. M^+ 449. $C_{18}H_{31}B_1NO_5$. Вычислено, %: C 48.09; H 6.95; B 24.05; N 3.12. M 449.55. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3064 ($CH_{карб.}$), 2610 (BH), 1767, 1740 (C=O), 1644 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-метоксиформиокси-3-метоксибензилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXVIII). Выход 79%, d_{20}^{20} 1.0825, n_D^{20} 1.5250. Найдено, %: C 60.44; H 6.99; N 3.87. M^+ 337. $C_{17}H_{23}NO_6$. Вычислено, %: C 60.52; H 6.87; N 4.15. M 337.37. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1738 (C=O), 1637 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(3-метокси-4-этоксиформиоксибензилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXIX). Выход 78%, d_{20}^{20} 1.0672, n_D^{20} 1.5275. Найдено, %: C 61.85; H 7.34; N 3.62. M^+ 351. $C_{18}H_{25}NO_6$. Вычислено, %: C 61.52; H 7.17; N 3.99. M 351.39. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1766, 1739 (C=O), 1639 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-гидрокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXX). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.2515, n_D^{20} 1.5455. Найдено, %: C 65.82; H 8.00; N 4.32. M^+ 293. $C_{16}H_{23}NO_4$. Вычислено, %: C 65.51; H 7.90; N 4.77. M 293.36. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1736 (C=O), 1637 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-метокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXXI). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0622, n_D^{20} 1.5320. Найдено, %: C 66.80; H 8.19; N 4.11. M^+ 307. $C_{17}H_{25}NO_4$. Вычислено, %: C 66.43; H 8.20; N 4.56. M 307.38. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1739 (C=O), 1638 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-ацетилокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXXII). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.0543, n_D^{20} 1.5265. Найдено, %: C 64.90; H 7.62; N 3.89. M^+ 335. $C_{18}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: C 64.46; H 7.51; N 4.18. M 335.39. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1769, 1739 (C=O), 1638 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-пропиониокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXXIII). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.0448, n_D^{20} 1.5230. Найдено, %: C 65.67; H 7.98; N 3.84. M^+ 349.

C₁₉H₂₇NO₅. Вычислено, %: C 65.31; H 7.79; N 4.01. *M* 349.42. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1765, 1740 (C=O), 1639 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-бутирилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXXIV). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.0366, n_D^{20} 1.5135. Найдено, %: C 66.38; H 8.15; N 3.65. M^+ 363. C₂₀H₂₉NO₅. Вычислено, %: C 66.09; H 8.04; N 3.85. *M* 363.45. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1765, 1739 (C=O), 1641 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-изобутирилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXXV). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.0410, n_D^{20} 1.5100. Найдено, %: C 66.44; H 8.23; N 3.52. M^+ 363. C₂₀H₂₉NO₅. Вычислено, %: C 66.09; H 8.04; N 3.85. *M* 363.45. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1763, 1743 (C=O), 1642 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-валерилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXXVI). Выход 80%, d_{20}^{20} 1.0025, n_D^{20} 1.5085. Найдено, %: C 67.10; H 8.12; N 3.43. M^+ 377. C₂₁H₃₁NO₅. Вычислено, %: C 66.82; H 8.28; N 3.71. *M* 377.47. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1764, 1739 (C=O), 1642 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-изовалерилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXXVII). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.0088, n_D^{20} 1.5075. Найдено, %: C 67.21; H 8.45; N 3.40. M^+ 377. C₂₁H₃₁NO₅. Вычислено, %: C 66.82; H 8.28; N 3.71. *M* 377.47. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1761, 1744 (C=O), 1642 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-бензилокси-3-этоксibenзилденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XXXVIII). Выход 86%, d_{20}^{20} 1.3216, n_D^{20} 1.5470. Найдено, %: C 69.74; H 6.85; N 3.10. M^+ 397. C₂₃H₂₇NO₅. Вычислено, %: C 69.50; H 6.85; N 3.52. *M* 397.46. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1743 (C=O), 1642 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-[4-(4-толилокси)-3-этоксibenзилденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XXXIX). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2846, n_D^{20} 1.5475. Найдено, %: C 70.31; H 7.19; N 3.11. M^+ 411. C₂₄H₂₉NO₅. Вычислено, %: C 70.05; H 7.10; N 3.40. *M* 411.49. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1740 (C=O), 1642 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-[4-(2,4-дихлорбензилокси)-3-этоксibenзилденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XL). Выход 81%, d_{20}^{20} 1.3818, n_D^{20} 1.5510. Найдено, %: C 59.63; H 5.32; Cl 14.85; N 2.80. M^+ 466. C₂₃H₂₅Cl₂NO₅. Вычислено, %: C 59.24; H 5.40; Cl 15.20; N 3.00. *M* 466.35. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1737 (C=O), 1639 (C=N).

Метилловый эфир (E,2S,3S)-2-[4-(3-нитробензилокси)-3-этоксibenзилденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XLI). Выход 79%, d_{20}^{20} 1.3658, n_D^{20} 1.5500. Найдено, %: C 62.78; H 6.09; N 6.00. M^+ 442. C₂₃H₂₆N₂O₇. Вычислено, %: C 62.43; H 5.92; N 6.33. *M* 442.46. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1747 (C=O), 1642 (C=N), 1537, 1351 (NO₂).

Метиловый эфир (E,2S,3S)-2-[4-(4-нитробензоилокси)-3-этоксibenзилиденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XLII). Выход 80%, т. пл. 48–49°C. Найдено, %: C 62.65; H 6.12; N 6.08. M^+ 442. $C_{23}H_{26}N_2O_7$. Вычислено, %: C 62.43; H 5.92; N 6.33. M 442.46. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1736 (C=O), 1638 (C=N), 1526, 1348 (NO_2).

Метиловый эфир (E,2S,3S)-2-[4-(*m*-карборанил-*C*-формилокси)-3-этоксibenзилиденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XLIII). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.3160, n_D^{20} 1.5415. Найдено, %: C 49.46; H 7.04; B 22.94; N 2.81. M^+ 463. $C_{19}H_{33}B_1O_5$. Вычислено, %: C 49.23; H 7.18; B 23.32; N 3.02. M 463.58. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3064 ($CH_{carb.}$), 2610 (BH), 1767, 1741 (C=O), 1643 (C=N).

Метиловый эфир (E,2S,3S)-2-(4-метоксиформилокси-3-этоксibenзилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XLIV). Выход 81%, d_{20}^{20} 1.0625, n_D^{20} 1.5185. Найдено, %: C 62.03; H 7.33; N 3.65. M^+ 351. $C_{18}H_{25}NO_6$. Вычислено, %: C 61.52; H 7.17; N 3.99. M 351.39. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1770, 1739 (C=O), 1640 (C=N).

Метиловый эфир (E,2S,3S)-2-(3-этокс-4-этоксформилоксибензилиденамино)-3-метилвалериановой кислоты (XLV). Выход 79%, d_{20}^{20} 1.0348, n_D^{20} 1.5060. Найдено, %: C 62.74; H 7.58; N 3.45. M^+ 365. $C_{19}H_{27}NO_6$. Вычислено, %: C 62.45; H 7.45; N 3.83. M 365.42. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1767, 1740 (C=O), 1641 (C=N).

Метиловый эфир (E,2S,3S)-2-[4-(4,5-дихлоризотиазол-3-формилокси)бензилиденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XLVI). Выход 81%, т. пл. 68–69°C. Найдено, %: C 50.72; H 4.38; Cl 16.11; N 6.18; S 6.92. M^+ 428. $C_{18}H_{18}Cl_2N_2O_4S$. Вычислено, %: C 50.36; H 4.23; Cl 16.52; N 6.53; S 7.47. M 429.32. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1736 (C=O), 1632 (C=N).

Метиловый эфир (E,2S,3S)-2-[3-(4,5-дихлоризотиазол-3-формилокси)-4-метоксибензилиденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XLVII). Выход 80%, d_{20}^{20} 1.3895, n_D^{20} 1.5480. Найдено, %: C 49.95; H 4.51; Cl 15.12; N 5.74; S 6.38. M^+ 458. $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O_5S$. Вычислено, %: C 49.68; H 4.39; Cl 15.44; N 6.10; S 6.98. M 459.34. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1739 (C=O), 1639 (C=N).

Метиловый эфир (E,2S,3S)-2-[4-(4,5-дихлоризотиазол-3-формилокси)-3-метоксибензилиденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XLVIII). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.3865, n_D^{20} 1.5535. Найдено, %: C 50.12; H 4.47; Cl 15.09; N 5.82; S 6.54. M^+ 458. $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O_5S$. Вычислено, %: C 49.68; H 4.39; Cl 15.44; N 6.10; S 6.98. M 459.34. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1739 (C=O), 1638 (C=N).

Метиловый эфир (E,2S,3S)-2-[4-(4,5-дихлоризотиазол-3-формилокси)-3-этоксibenзилиденамино]-3-метилвалериановой кислоты (XLIX). Выход 77%, т. пл. 53–54°C. Найдено, %: C 51.13; H 4.88; Cl 14.65; N 5.63; S 6.38. M^+ 472. $C_{20}H_{22}Cl_2N_2O_5S$. Вычислено, %: C 50.75; H 4.68; Cl 14.98; N 5.92; S 6.77. M 473.37. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1731 (C=O), 1634 (C=N).

Бис-(*E*,2*S*,3*S*)-азометины (L-LIII). Получали и выделяли аналогично соединениям (III-XLIX), кипячением смеси 5 ммоль (I), 10 ммоль (II) и 10 ммоль бикарбоната натрия в 50 мл абсолютного метанола в течение 45 мин.

По данной методике получены следующие соединения.

Диметиловый эфир 2,2'-{(*E*,2*S*,3*S*,*E'*,2*S'*,3*S'*)-[(1,1'-бифенил)-4,4'-диилбис(метанилиден)]бис(азанилиден)}бис(3-метилвалериановой кислоты) (L). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.3808, n_D^{20} 1.5680. Найдено, %: C 72.68; H 7.89; N 5.72. M^+ 464. $C_{28}H_{36}N_2O_4$. Вычислено, %: C 72.39; H 7.81; N 6.03. M 464.60. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1738 (C=O), 1639 (C=N).

Бис{2-метокси-4-(*E*,2*S*,3*S*)-[(1-метокси-3-метил-1-оксопентан-2-ил)имино]метил]-2-метоксифенил}сукцинат (LI). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1286, n_D^{20} 1.5315. Найдено, %: C 64.07; H 7.10; N 3.98. M^+ 640. $C_{34}H_{44}N_2O_{10}$. Вычислено, %: C 63.74; H 6.92; N 4.37. M 640.72. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1767, 1742 (C=O), 1642 (C=N).

Бис{2-метокси-4-(*E*,2*S*,3*S*)-[(1-метокси-3-метил-1-оксопентан-2-ил)имино]метил]-2-этоксифенил}сукцинат (LII). Выход 81%, d_{20}^{20} 1.0114, n_D^{20} 1.5265. Найдено, %: C 64.91; H 7.38; N 3.90. M^+ 668. $C_{36}H_{48}N_2O_{10}$. Вычислено, %: C 64.65; H 7.23; N 4.19. M 668.77. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1766, 1743 (C=O), 1642 (C=N).

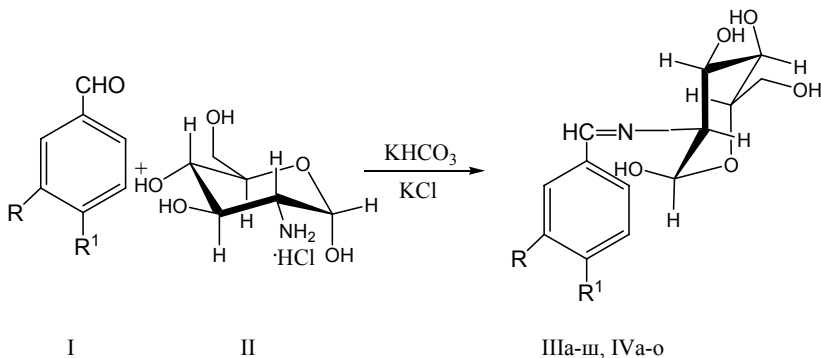
Диметил 2,2'-{(*E*,2*S*,3*S*,*E'*,2*S'*,3*S'*)-[(1,1',6,6',7,7'-гексагидрокси-5,5'-динизопропил-3,3'-диметил-{2,2'-бинафтил}-8,8'-диил)бис(метанилиден)]бис(азанилиден)}бис(3-метилпентаноат) (LIII). Выход 86%, т. пл. 288-289°C. Найдено, %: C 68.73; H 7.44; N 3.28. M^+ 772. $C_{44}H_{56}N_2O_{10}$. Вычислено, %: C 68.37; H 7.30; N 3.62. M 772.92. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3489, 3281 (OH), 1741 (C=O), 1642 (C=N).

3.25. Азометины – производные *D*-(+)-глюкозамина

D-(+)-Глюкозамин или [(2*R*,3*R*,4*R*,5*S*,6*R*)-3-амино-6-гидроксиметилтетрагидропиран-2,4,5-триол], имеет большое значение в формировании и поддержании целостности сухожилий, кожи, глаз, спинномозговой жидкости, ногтей, костей, связок и сердечных клапанов. *D*-(+)-глюкозамин получают из хитина – единственного природного полисахарида, содержащего азот, который выполняет роль главного органического скелетного вещества у беспозвоночных и компонента клеточной стенки у низших растений (грибов и зеленых водорослей). Поскольку *D*-(+)-глюкозамин при хранении быстро разлагается, обычно используют его гидрохлорид (II) [247].

Конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с гидрохлоридом *D*-(+)-глюкозамина (II) в присутствии гидрокарбоната калия (при стехиометрическом соотношении реагентов, 1:1:1), были синтезированы новые водорастворимые азометины (основания Шиффа), содержащие гидроксильные, простые и сложноэфирные группы (IIIa-ш, IVa-o). Конденсация проводилась кипячением смеси исходных реагентов в абсолютном метаноле в течение 3-4 ч в

атмосфере аргона. Водорастворимые азометины (IIIa-ш, IVa-o) были получены с препаративными выходами 70-82%.



III, R = R¹ = H (а), R¹ = MeO (б); R = MeO, R¹ = HO (в), MeO (г), MeC(O)O (д), EtC(O)O (е), PrC(O)O (ж), Me₂CHC(O)O (з), BuC(O)O (и), Me₂CHCH₂C(O)O (к), Me(CH₂)₆C(O)O (л), Me(CH₂)₈C(O)O (м), Me(CH₂)₁₆C(O)O (н), H₂C=C(Me)C(O)O (о), C₆H₅CH(Me)CH₂C(O)O (п), C₆H₅C(O)O (р), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O (с), 4-BrC₆H₄C(O)O (т), 3-O₂NC₆H₄C(O)O (у), MeOC(O)O (ф), EtOC(O)O (х), *l*-AdC(O)O (ц), *o*-HCB₁₀H₁₀C(O)O (ч), *m*-HCB₁₀H₁₀C(O)O (ш); IV, R¹ = EtO, R¹ = HO (а), MeO (б), MeC(O)O (в), EtC(O)O (г), PrC(O)O (д), Me₂CHC(O)O (е), BuC(O)O (ж), Me₂CHCH₂C(O)O (з), 4-MeC₆H₄C(O)O (и), MeOC(O)O (к), EtOC(O)O (л), *l*-AdC(O)O (м), *o*-HCB₁₀H₁₀C(O)O (н), *m*-HCB₁₀H₁₀C(O)O (о).

Полученные азометины (IIIa-ш, IVa-o) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные неустойчивые и гигроскопичные кристаллические вещества, хорошо растворимые в метаноле, этаноле и воде и не растворимые в диэтиловом эфире, хлороформе и углеводородах. Строение азометинов (IIIa-ш, IVa-o) доказано данными спектров ИК, УФ, ЯМР ¹H и элементного анализа (Таблица 33.). Чистота полученных соединений, по данным спектроскопии ЯМР ¹H, составила 90±2% (из-за их высокой гигроскопичности и склонности к осмолению при контакте с кислородом воздуха получить этих соединений в более чистом виде нам не удалось).

В ИК спектрах азометинов (IIIa-ш, IVa-o) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν, см⁻¹): OH – 3550-3050; CH_{аром.} – 3080-3005, 870-620; CH_{алиф.} – 2990-2830; C=O_{эфирн.} – 1770-1740 (IIIд-ш, IVв-о, VIa,б); C=N – 1640-1637; C=C_{аром.} – 1607-1420; CO – 1270-1030 см⁻¹. В ИК спектре соединения (IIIу) наличие группы NO₂ подтверждалось характеристическими полосами поглощения в области 1531 и 1348 см⁻¹. В ИК спектрах карборансодержащих азометинов (IIIч,ш, IVн,о) имеются полосы поглощения CH_{карб.} – 3070 (IIIч,IVн) и 3033 (IIIш, IVо); BH – 2680-2655 см⁻¹.

Таблица 33.

Свойства азометинов на основе *D*-(+)-глюкозамина (IIIa-ш, IVa-o).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		
			С	Н	N
IIIa	75	174-175	58.87	6.70	4.82
IIIб	78	153-154	56.94	6.72	4.26
IIIв	72	194-195	54.02	6.37	4.09
IIIг	74	130-131	55.51	6.10	4.35
IIIд	70	71-72	53.65	6.19	4.08
IIIе	72	68-69	54.90	6.47	3.44
IIIж	73	67-68	56.83	6.12	3.18
IIIз	75	65-66	56.13	6.43	3.35
IIIи	75	63-64	57.08	6.49	3.72
IIIк	70	64-65	57.81	7.23	3.15
IIIл	72	60-61	60.53	7.84	2.81
IIIм	80	57-58	62.03	8.24	2.53
IIIн	82	42-43	66.80	9.22	2.12
IIIо	80	73-74	57.06	6.27	3.22
IIIп	79	101-102	63.15	6.05	2.67
IIIр	77	165-166	60.09	5.78	3.04
IIIс ^а	81	202-203	52.17	4.09	2.45
IIIт ^б	79	208-209	50.46	4.80	2.49
IIIу	77	232-233	54.07	4.33	5.62
IIIф	70	68-69	51.98	5.36	3.29
IIIх	73	65-66	53.35	5.78	3.28
IIIц	82	170-171	63.51	7.34	2.63
IIIч ^в	76	198-199	42.66	5.82	2.48
IIIш ^г	74	203-204	41.95	6.13	3.11
IVa	74	133-134	55.37	6.19	4.42
IVб	71	112-113	56.62	6.35	3.81
IVв	72	62-63	55.73	6.51	3.33
IVг	71	60-61	56.90	6.38	3.24
IVд	71	58-59	57.84	6.40	3.83
IVе	70	56-57	57.81	7.12	3.80
IVж	74	52-53	57.90	6.89	2.97
IVз	74	54-55	58.19	7.25	3.48
IVи	78	170-171	62.45	6.28	2.74
IVк	75	67-68	53.39	6.32	3.16
IVл	77	60-61	54.36	6.32	3.19
IVм	80	163-164	64.05	7.44	2.43
IVн ^д	78	193-194	43.86	6.19	2.60

IVo ^е	82	197-198	43.17	6.47	2.35
------------------	----	---------	-------	------	------

Продолжение таблицы 33.

№	Формула	Вычислено, %		
		С	Н	N
IIIa	C ₁₃ H ₁₇ NO ₅	58.42	6.41	5.24
IIIб	C ₁₄ H ₁₉ NO ₆	56.56	6.44	4.71
IIIв	C ₁₄ H ₁₉ NO ₇	53.67	6.11	4.47
IIIг	C ₁₅ H ₂₁ NO ₇	55.04	6.47	4.28
IIIд	C ₁₆ H ₂₁ NO ₈	54.08	5.96	3.94
IIIе	C ₁₇ H ₂₃ NO ₈	55.28	6.28	3.79
IIIж	C ₁₈ H ₂₅ NO ₈	56.39	6.57	3.65
IIIз	C ₁₈ H ₂₅ NO ₈	56.39	6.57	3.65
IIIи	C ₁₉ H ₂₇ NO ₈	57.42	6.85	3.52
IIIк	C ₁₉ H ₂₇ NO ₈	57.42	6.85	3.52
IIIл	C ₂₂ H ₃₃ NO ₈	60.12	7.57	3.19
IIIм	C ₂₄ H ₃₇ NO ₈	61.65	7.98	3.00
IIIн	C ₃₂ H ₅₃ NO ₈	66.29	9.21	2.42
IIIо	C ₁₈ H ₂₃ NO ₈	56.69	6.08	3.67
IIIп	C ₂₄ H ₂₉ NO ₈	62.73	6.36	3.05
IIIр	C ₂₁ H ₂₃ NO ₈	60.43	5.55	3.36
IIIс ^а	C ₂₁ H ₂₁ Cl ₂ NO ₈	51.87	4.35	2.88
IIIг ^о	C ₂₁ H ₂₂ BrNO ₈	50.82	4.47	2.82
IIIу	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₁₀	54.55	4.80	6.06
IIIф	C ₁₆ H ₂₁ NO ₉	51.75	5.70	3.77
IIIх	C ₁₇ H ₂₃ NO ₉	52.98	6.02	3.63
IIIц	C ₂₅ H ₃₃ NO ₈	63.14	6.99	2.95
IIIч ^б	C ₁₇ H ₂₉ B ₁₀ NO ₈	42.23	6.05	2.90
IIIш ^г	C ₁₇ H ₂₉ B ₁₀ NO ₈	42.23	6.05	2.90
IVa	C ₁₅ H ₂₁ NO ₇	55.04	6.47	4.28
IVб	C ₁₆ H ₂₃ NO ₇	56.30	6.79	4.10
IVв	C ₁₇ H ₂₃ NO ₈	55.28	6.28	3.79
IVг	C ₁₈ H ₂₅ NO ₈	56.39	6.57	3.65
IVд	C ₁₉ H ₂₇ NO ₈	57.42	6.85	3.52
IVе	C ₁₉ H ₂₇ NO ₈	57.42	6.85	3.52
IVж	C ₂₀ H ₂₉ NO ₈	58.38	7.10	3.40
IVз	C ₂₀ H ₂₉ NO ₈	58.38	7.10	3.40
IVи	C ₂₃ H ₂₇ NO ₈	62.01	6.11	3.14
IVк	C ₁₇ H ₂₃ NO ₉	52.98	6.02	3.63
IVл	C ₁₈ H ₂₅ NO ₉	54.13	6.31	3.51
IVм	C ₂₆ H ₃₅ NO ₈	63.79	7.21	2.86

IV ^н ^а	C ₁₈ H ₃₁ B ₁₀ NO ₈	43.45	6.28	2.82
IV ^о ^б	C ₁₈ H ₃₁ B ₁₀ NO ₈	43.45	6.28	2.82

Примечание. а) Найдено Cl, %: 14.61. Вычислено Cl, %: 14.58. б) Найдено Br, %: 15.72. Вычислено Br, %: 16.10. в) Найдено B, %: 21.87. Вычислено B, %: 22.36. г) Найдено B, %: 22.03. Вычислено B, %: 22.36. д) Найдено B, %: 21.38. Вычислено B, %: 21.73. е) Найдено B, %: 22.06. Вычислено B, %: 21.73.

В УФ спектрах соединений (III^д-ш, IV^в-о) присутствуют характерные максимумы поглощения, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (14000), 220 (13000), 255 (10000), 300 (400), обусловленные наличием в их молекулах 4-ацилокси-3-алкоксибензилиденаминовых фрагментов.

В спектрах ЯМР ¹H азометинов (III^а-ш, IV^а-о) сигналы протонов фрагмента глюкозамина проявляются в виде мультиплета в области 3.10-3.80 м.д. В спектрах ЯМР ¹H азометинов (III^б-ш, IV^б, VI^а) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.75-3.85 м.д., в спектрах соединений (IV^а-о, VI^б) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0.90-1.30 м.д. (Me) и квартета при 3.80-4.20 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов в соединениях (III^а-ш, IV^а-о, V, VI^а,б) расположены в диапазоне 6.80-8.00 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглета в области 8.10-8.20 м.д., что характерно для азометинов (*E*)-конфигурации.

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ¹H азометинов (III^а-ш, IV^а-о) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп.

Водорастворимые азометины (III^а-ш, IV^а-о). Смесь 5 ммоль бензальдегида ванилинового ряда (I), гидрохлорида *D*-(+)-глюкозамина (II) и 5 ммоль гидрокарбоната калия в 40 мл абсолютного метанола кипятили в течение 3-4 ч в атмосфере аргона. Горячий раствор фильтровали от KCl через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Азометины (III^а-ш, IV^а-о) растворяли в 10 мл абсолютного метанола и высаждали добавлением 20 мл эфира, выпавшие азометины быстро фильтровали через стеклянный пористый фильтр и сушили в вакууме.

Более подробно материалы подглавы 3.25. изложены в работе [87].

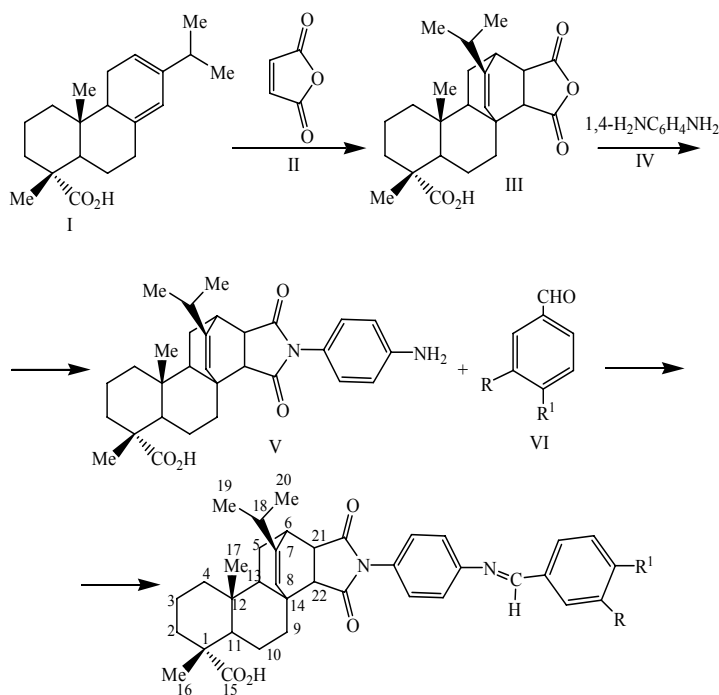
3.26. Азометины – производные 3- и 4-аминофенилен-*N*-имида малеопимаровой кислоты.

Левопимаровая кислота (I) входит в состав живицы, добываемой из смолы деревьев хвойных пород, в частности, сосны обыкновенной (*Pinus Silvestris* L.) [248]. Малеопимаровая кислота (III) является диеновым аддуктом, получаемым по реакции Дильса-Альдера из левопимаровой кислоты (I) и малеинового ангидрида (II) [249-257]. Малеопимаровая кислота (III) служит удобным и легкодоступным синтоном для получения соединений, обладающих широким

спектром биологической, противовоспалительной, нематоцидной и фунгицидной активности [253-257], а также для синтеза мономеров [258, 259]. Высокая биологическая активность производных малеопимаровой кислоты обусловлена стереохимическими особенностями их 13 α -конфигурации, напоминающими по своему строению стереохимию А, В и С колец стероидных гормонов [251, 260], поэтому ряд аминовых солей некоторых *N*-алкилимидов малеопимаровой кислоты являются объектами пристального изучения.

4-Аминофенилен-*N*-имид малеопимаровой кислоты (V) получали взаимодействием малеопимаровой кислоты (III) с 4-фенилендиамином (IV) в кипящем толуоле. Полученное соединение (V) обладает реакционноспособной аминогруппой и может служить удобным синтоном для получения ароматических азометинов. 4-Аминофенилен-*N*-имид малеопимаровой кислоты (V) удалось ввести в реакцию конденсации с ароматическими замещенными бензальдегидами ванилинового ряда (VI) с образованием функционально замещенных ароматических азометинов, содержащих фрагмент малеопимаровой кислоты (VIIa-ш, VIIIa-o).

Конденсация проводилась кипячением смеси исходных реагентов [с использованием стехиометрического соотношения соединений (V) и (VI) – 1:1] в смеси абсолютных метанола и диметилформамида (1:1) в течение 3-4 ч. Выход азометинов (VIIa-ш, VIIIa-o) составлял 78-88%.



Полученные азометины (IIIa-ш, IVa-o) представляют собой кристаллические вещества, растворимые в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и не растворимые в метаноле, диэтиловом эфире, хлороформе и углеводородах. Строение азометинов (IIIa-ш, IVa-o) доказано данными спектров ИК и ЯМР ¹H, и данными элементного анализа (Таблица 34.). Чистота полученных соединений, по данным спектроскопии ЯМР ¹H, составила 92±1%.

Таблица 34.

Свойства азометинов производных 4-аминофенилен-*N*-имида
малеопимаровой кислоты (VIIa-ш, VIIa-o).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		
			С	Н	N
VIIa	87	270-271	77.12	7.43	4.52
VIIб	88	232-233	75.19	7.32	4.29
VIIв	78	240-241	73.24	7.29	4.20
VIIг	84	255-256	73.54	7.38	3.99
VIIд	88	238-239	72.40	7.06	3.87
VIIе	86	221-222	72.65	7.37	3.83
VIIж	81	214-215	72.89	7.36	3.66
VIIз	85	192-193	72.94	7.26	4.85
VIIи	86	238-239	73.15	7.45	3.56
VIIк	88	157-158	72.98	7.51	3.90
VIIл	85	85-86	73.85	7.92	3.43
VIIм	87	74-75	74.53	8.19	3.18
VIIн	82	42-43	75.90	8.84	2.65
VIIо	88	201-202	73.22	7.16	3.74
VIIп	85	92-93	75.18	7.11	3.42
VIIр	88	127-128	74.37	6.69	3.50
VIIс ^a	86	104-105	68.02	5.90	3.14
VIIг ^б	82	184-185	67.34	5.93	3.11
VIIу	85	181, разл.	70.13	6.27	5.05
VIIф	83	243-244	70.82	6.90	3.65
VIIх	83	238-239	71.00	7.06	3.78
VIIц	80	161-162	75.15	7.52	3.56
VIIч ^в	83	>310	62.23	6.98	3.15
VIIш ^г	87	302-303	62.34	7.06	3.35
VIIa	79	245-246	73.52	7.31	4.02
VIIб	80	257-258	73.84	7.57	3.92
VIIв	82	264-265	72.57	7.32	3.83
VIIг	83	206-207	72.94	7.58	3.80
VIIд	88	117-118	73.10	7.61	3.48
VIIе	84	108-109	72.80	7.50	3.72
VIIж	85	105-106	73.43	7.65	3.61
VIIз	81	92-93	73.58	7.42	3.29
VIIи	79	124-125	75.03	7.13	3.25
VIIк	80	207-208	70.87	7.10	3.84
VIIл	82	211-212	71.36	7.18	3.51

VIII _М	82	124-25	75.20	7.51	3.38
VIII _Н ^а	80	291-292	62.64	7.03	3.14
VIII _О ^с	82	296-297	62.45	7.17	3.22

Продолжение таблицы 34.

№	Формула	Вычислено, %		
		С	Н	N
VII _а	C ₃₇ H ₄₂ N ₂ O ₄	76.79	7.31	4.84
VII _б	C ₃₈ H ₄₄ N ₂ O ₅	74.97	7.29	4.60
VII _в	C ₃₈ H ₄₄ N ₂ O ₆	73.05	7.10	4.48
VII _г	C ₃₉ H ₄₆ N ₂ O ₆	73.33	7.26	4.39
VII _д	C ₄₀ H ₄₆ N ₂ O ₇	72.02	6.95	4.20
VII _е	C ₄₁ H ₄₈ N ₂ O ₇	72.33	7.11	4.11
VII _ж	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₇	72.60	7.25	4.03
VII _з	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₇	72.60	7.25	4.03
VII _и	C ₄₃ H ₅₂ N ₂ O ₇	72.86	7.39	3.95
VII _к	C ₄₃ H ₅₂ N ₂ O ₇	72.86	7.39	3.95
VII _л	C ₄₆ H ₅₈ N ₂ O ₇	73.57	7.78	3.73
VII _м	C ₄₈ H ₆₂ N ₂ O ₇	74.01	8.02	3.60
VII _н	C ₅₆ H ₇₈ N ₂ O ₇	75.47	8.82	3.14
VII _о	C ₄₂ H ₄₈ N ₂ O ₇	72.81	6.98	4.04
VII _п	C ₄₈ H ₅₄ N ₂ O ₇	74.78	7.06	3.63
VII _р	C ₄₅ H ₄₈ N ₂ O ₇	74.15	6.64	3.84
VII _с ^а	C ₄₅ H ₄₆ Cl ₂ N ₂ O ₇	67.75	5.81	3.51
VII _г ^б	C ₄₅ H ₄₇ BrN ₂ O ₇	66.91	5.86	3.47
VII _у	C ₄₅ H ₄₇ N ₃ O ₉	69.84	6.12	5.43
VII _ф	C ₄₀ H ₄₆ N ₂ O ₈	70.36	6.79	4.10
VII _х	C ₄₁ H ₄₈ N ₂ O ₈	70.67	6.94	4.02
VII _ц	C ₄₉ H ₅₈ N ₂ O ₇	74.78	7.43	3.56
VII _ч ^в	C ₄₁ H ₅₄ B ₁₀ N ₂ O ₇	61.94	6.85	3.52
VII _ш ^г	C ₄₁ H ₅₄ B ₁₀ N ₂ O ₇	61.94	6.85	3.52
VIII _а	C ₃₉ H ₄₆ N ₂ O ₆	73.33	7.26	4.39
VIII _б	C ₄₀ H ₄₈ N ₂ O ₆	73.59	7.41	4.29
VIII _в	C ₄₁ H ₄₈ N ₂ O ₇	72.33	7.11	4.11
VIII _г	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₇	72.60	7.25	4.03
VIII _д	C ₄₃ H ₅₂ N ₂ O ₇	72.86	7.39	3.95
VIII _е	C ₄₃ H ₅₂ N ₂ O ₇	72.86	7.39	3.95
VIII _ж	C ₄₄ H ₅₄ N ₂ O ₇	73.10	7.53	3.88
VIII _з	C ₄₄ H ₅₄ N ₂ O ₇	73.10	7.53	3.88
VIII _и	C ₄₇ H ₅₂ N ₂ O ₇	74.58	6.92	3.70

VIIIк	C ₄₁ H ₄₈ N ₂ O ₈	70.67	6.94	4.02
VIIIл	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₈	70.96	7.09	3.94
VIIIм	C ₅₀ H ₆₀ N ₂ O ₇	74.97	7.55	3.50
VIIIн ^д	C ₄₂ H ₅₆ B ₁₀ N ₂ O ₇	62.35	6.98	3.46
VIIIо ^е	C ₄₂ H ₅₆ B ₁₀ N ₂ O ₇	62.35	6.98	3.46

Примечание. а) Найдено Cl, %: 8.51. Вычислено Cl, %: 8.89. б) Найдено Br, %: 9.55. Вычислено Br, %: 9.89. в) Найдено B, %: 13.19. Вычислено B, %: 13.60. г) Найдено B, %: 13.28. Вычислено B, %: 13.60. д) Найдено B, %: 12.76. Вычислено B, %: 13.36. е) Найдено B, %: 12.97. Вычислено B, %: 13.36.

В ИК спектрах азометинов (IIIа-ш, IVа-о) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см⁻¹): OH_{кислотн.} – 2200-3600; CH_{аром.} – 3080-3005, 870-650; CH_{алиф.} – 2995-2830; C=O – 1780-1620; C=N – 1630-1625; C=C_{аром.} – 1600±5, 1515±2, 1388±2; CO – 1290-1002 см⁻¹. В ИК спектре соединения (IIIу) наличие группы NO₂ подтверждалось характеристическими полосами поглощения в области 1534 и 1351 см⁻¹. В ИК спектрах карборансодержащих азометинов (IIIч,ш, IVн,о) имеются полосы поглощения CH_{карб.} – 3070 (IIIч, IVн) и 3034 (IIIш, IVо); BH – 2680-2657 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H азометинов (IIIа-ш, IVа-о) сигналы протонов фрагмента малеопимаровой кислоты проявляются в следующем диапазоне частот (δ , м.д.): 0.64-0.56 с (3H, MeC¹²), 0.96-0.94 д (6H, Me₂C¹⁸), 1.05-1.18 с (3H, MeC¹), 5.35-5.55 уш. с (1H, C=CH), 9.70-10.10 уш.с. (1H, COOH). В спектрах ЯМР ¹H азометинов (IIIб-ш, IVб, VIа) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-3.91 м.д., в спектрах соединений (IVа-о, VIб) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0.90-1.30 м.д. (Me) и квартета при 3.80-4.20 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов в соединениях (IIIа-ш, IVа-о, V, VIа,б) расположены в диапазоне 6.60-7.95 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглета в области 8.45-8.50 м.д., что характерно для азометинов (*E*)-конфигурации [200].

В спектрах ИК и ЯМР ¹H азометинов (IIIа-ш, IVа-о) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложнэфирных групп [1-7].

По полностью аналогичной схеме были синтезированы с выходом 71-85% азометины - производные 3-аминофенилен-*N*-имида малеопимаровой кислоты (XIа-ш, Ха-о) (Таблица 35.).

Таблица 35.

Свойства азометинов производных 3-аминофенилен-*N*-имида
малеопимаровой кислоты (IXа-ш, Ха-о).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		
			С	Н	N
IXа	85	213-214	77.19	7.48	4.50
IXб	84	162-163	75.22	7.29	4.32
IXв	78	235-236	73.31	7.31	4.23
IXг	84	238-239	73.58	7.27	3.87
IXд	88	228-229	72.32	6.84	3.88
IXе	86	162-163	72.19	7.32	3.80
IXж	71	146-147	72.25	7.31	3.61
IXз	85	127-128	72.65	7.19	4.78
IXи	86	104-105	73.37	7.38	3.43
IXк	83	113-114	72.90	7.25	3.81
IXл	85	117-118	73.61	7.61	3.32
IXм	82	111-112	74.34	8.22	3.17
IXн	82	55-56	75.76	8.80	2.60
IXо	83	128-129	73.32	7.14	3.70
IXп	85	97-98	75.16	7.23	3.37
IXр	80	134-135	74.34	6.47	3.44
IXс ^а	72	121-122	67.86	5.76	3.04
IXт ^б	82	132-133	67.30	5.78	3.13
IXу	85	138-139	70.14	6.10	5.01
IXф	83	187-188	70.84	6.84	3.54
IXх	83	182-183	71.03	6.81	3.82
IXц	80	159-160	75.14	7.43	3.56
IXч ^в	83	261-262	62.25	6.85	3.14
IXш ^г	84	277-278	62.22	7.01	3.22
Ха	79	222-223	73.43	7.24	4.08
Хб	80	221-222	73.65	7.62	3.90
Хв	82	192-193	72.51	7.30	3.83
Хг	83	105-106	73.12	7.52	3.82
Хд	85	117-118	73.13	7.53	3.48
Хе	84	102-103	72.81	7.43	3.63
Хж	85	125-126	73.43	7.57	3.60
Хз	81	103-104	73.56	7.40	3.34
Хи	72	125-126	74.92	7.06	3.27
Хк	80	196-197	70.80	7.12	3.85
Хл	81	127-128	71.34	7.22	3.43

X _м	82	181-182	75.18	7.38	3.38
X _н ^а	80	238-239	62.65	6.99	3.32
X _о ^с	82	220-221	62.40	7.10	3.28

Продолжение таблицы 35.

№	Формула	Вычислено, %		
		С	Н	N
IXа	C ₃₇ H ₄₂ N ₂ O ₄	76.79	7.31	4.84
IXб	C ₃₈ H ₄₄ N ₂ O ₅	74.97	7.29	4.60
IXв	C ₃₈ H ₄₄ N ₂ O ₆	73.05	7.10	4.48
IXг	C ₃₉ H ₄₆ N ₂ O ₆	73.33	7.26	4.39
IXд	C ₄₀ H ₄₆ N ₂ O ₇	72.02	6.95	4.20
IXе	C ₄₁ H ₄₈ N ₂ O ₇	72.33	7.11	4.11
IXж	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₇	72.60	7.25	4.03
IXз	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₇	72.60	7.25	4.03
IXи	C ₄₃ H ₅₂ N ₂ O ₇	72.86	7.39	3.95
IXк	C ₄₃ H ₅₂ N ₂ O ₇	72.86	7.39	3.95
IXл	C ₄₆ H ₅₈ N ₂ O ₇	73.57	7.78	3.73
IXм	C ₄₈ H ₆₂ N ₂ O ₇	74.01	8.02	3.60
IXн	C ₅₆ H ₇₈ N ₂ O ₇	75.47	8.82	3.14
IXо	C ₄₂ H ₄₈ N ₂ O ₇	72.81	6.98	4.04
IXп	C ₄₈ H ₅₄ N ₂ O ₇	74.78	7.06	3.63
IXр	C ₄₅ H ₄₈ N ₂ O ₇	74.15	6.64	3.84
IXс ^а	C ₄₅ H ₄₆ Cl ₂ N ₂ O ₇	67.75	5.81	3.51
IXт ^б	C ₄₅ H ₄₇ BrN ₂ O ₇	66.91	5.86	3.47
IXу	C ₄₅ H ₄₇ N ₃ O ₉	69.84	6.12	5.43
IXф	C ₄₀ H ₄₆ N ₂ O ₈	70.36	6.79	4.10
IXх	C ₄₁ H ₄₈ N ₂ O ₈	70.67	6.94	4.02
IXц	C ₄₉ H ₅₈ N ₂ O ₇	74.78	7.43	3.56
IXч ^в	C ₄₁ H ₅₄ B ₁₀ N ₂ O ₇	61.94	6.85	3.52
IXш ^г	C ₄₁ H ₅₄ B ₁₀ N ₂ O ₇	61.94	6.85	3.52
Xа	C ₃₉ H ₄₆ N ₂ O ₆	73.33	7.26	4.39
Xб	C ₄₀ H ₄₈ N ₂ O ₆	73.59	7.41	4.29
Xв	C ₄₁ H ₄₈ N ₂ O ₇	72.33	7.11	4.11
Xг	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₇	72.60	7.25	4.03
Xд	C ₄₃ H ₅₂ N ₂ O ₇	72.86	7.39	3.95
Xе	C ₄₃ H ₅₂ N ₂ O ₇	72.86	7.39	3.95
Xж	C ₄₄ H ₅₄ N ₂ O ₇	73.10	7.53	3.88
Xз	C ₄₄ H ₅₄ N ₂ O ₇	73.10	7.53	3.88

Хи	C ₄₇ H ₅₂ N ₂ O ₇	74.58	6.92	3.70
Хк	C ₄₁ H ₄₈ N ₂ O ₈	70.67	6.94	4.02
Хл	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₈	70.96	7.09	3.94
Хм	C ₅₀ H ₆₀ N ₂ O ₇	74.97	7.55	3.50
Хн ^д	C ₄₂ H ₅₆ B ₁₀ N ₂ O ₇	62.35	6.98	3.46
Хо ^е	C ₄₂ H ₅₆ B ₁₀ N ₂ O ₇	62.35	6.98	3.46

Примечание. а) Найдено Cl, %: 8.63. Вычислено Cl, %: 8.89. б) Найдено Br, %: 9.48. Вычислено Br, %: 9.89. в) Найдено B, %: 13.25. Вычислено B, %: 13.60. г) Найдено B, %: 13.20. Вычислено B, %: 13.60. д) Найдено B, %: 12.91. Вычислено B, %: 13.36. е) Найдено B, %: 13.04. Вычислено B, %: 13.36.

4-Аминофенилен-N-имид малеопимаровой кислоты (V). Раствор 10 г (0.025 моль) малеопимаровой кислоты и 2.70 г (0.025 моль) *n*-фенилендиамина кипятили в толуоле 6 ч. Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254, элюент – гексан-ацетон, 2:1,6. Выпавший осадок имида отфильтровали, промыли 2 раза по 10 мл толуола и 2 раза по 50 мл кипящей воды, сушили на воздухе. Полученная имидокислота (V) имела т. пл. 309–310°C, что соответствует литературным данным [261].

Функционально замещенные ароматические азометины (VIIa-ш, VIIa-o). Смесь 1 ммоль 4-аминофенилен-N-имида малеопимаровой кислоты (V) и 1 ммоль ароматического замещенного бензальдегида ванилинового ряда (VI), 10 мл абсолютного метанола и 10 мл абсолютного диметилформамида кипятили в течение 3-4 ч. Реакционную смесь разбавляли 50-60 мл воды и выпавший продукт фильтровали через стеклянный пористый фильтр, промывали водой и холодным метанолом, сушили на воздухе при 40-50°C.

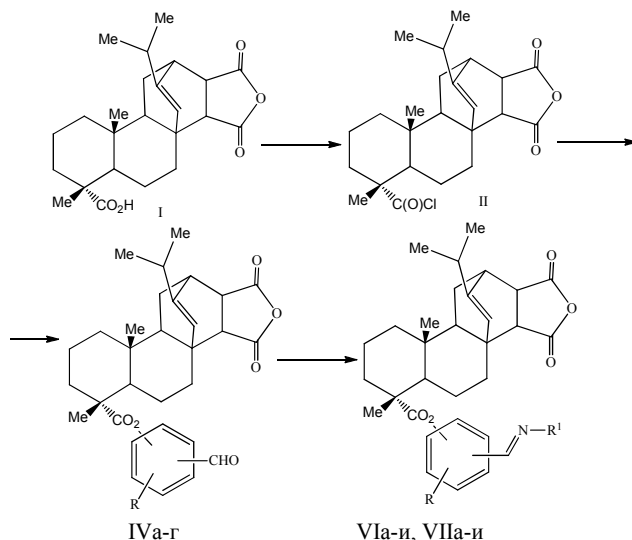
Более подробно материалы подглавы 3.26. изложены в работах [88, 89, 130].

3.27. Азометины – производные малеопимаратов гидроксibenзальдегидов

Малеопимаровая кислота (I), в качестве доступного продукта лесохимического синтеза, может служить удобным исходным соединением для получения на ее основе веществ и материалов, обладающих ценными и полезными свойствами. Малеопимаровая кислота (I), за счет наличия в ней реакционноспособных функциональных групп, может использоваться в интенсивно развивающихся в последние десятилетия линкерных химических технологиях.

Описано взаимодействие хлорангидрида малеопимаровой кислоты (II) с 4-гидроксibenзальдегидом (IIIa), изованилином (IIIб), ванилином (IIIв) и ванилалем (IIIг) в присутствии триэтиламина с образованием соответствующих

малеопимаратов бензальдегидов ванилинового ряда (IVa-г) и их (*E*)-азометинов (VIa-и, VIIa-и).



IVa-г, R = H, 4-(CHO) (а); R = 4-(MeO), 3-(CHO) (б); R = 3-(MeO), 4-(CHO) (в); R = 3-(EtO), 4-(CHO) (г); VIa-и, R = 4-(MeO), 3-(CH=NR¹); VIIa-и, R = 3-(MeO), 4-(CH=NR¹); VIa-и, VIIa-и, R¹ = Me(CH₂)₁₆ (а), C₆H₅ (б), 2-C₆H₅C₆H₄ (в), 4-C₆H₅C₆H₄ (г), 4-MeC₆H₄ (д), 4-FC₆H₄ (е), 3-BrC₆H₄ (ж), 4-BrC₆H₄ (з), 4-JC₆H₄ (и).

Хлорангидрид малеопимаровой кислоты (II) был получен реакцией малеопимаровой кислоты (I) с SOCl₂ в растворе бензола в присутствии каталитических количеств ДМФА с выходом 78%. Хлорангидрид (II) имел т. пл. 190°C (разл.). ИК спектр, (ν, см⁻¹): CH_{алиф.} – 2959, 2872; (C=O)₂O – 1842, (C=O)Cl – 1781; C=C – 1683; CH₂ – 1465; C–O – 1231, 1080, 946. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0.59 с (3H, MeC¹²), 0.93 м (1H), 0.97 дд (6H, Me₂C¹⁸H, J 3 Гц, 7 Гц), 1.22 м (1H), 1.24 с (3H, MeC¹), 1.29 м (1H), 1.41 м (2H), 1.53 м (3H), 1.68 м (3H), 1.80 м (1H), 1.87 д (1H, J 11.5), 2.24 секстет (1H, Me₂C¹⁸H), 2.52 м (1H), 2.75 д (1H, J 8.5), 3.11 м (2H), 5.53 уш. с (1H, C¹⁴H).

Взаимодействием хлорангидрида малеопимаровой кислоты (II) с гидроксibenзальдегидами (IIIa-г) в присутствии триэтиламина были синтезированы малеопимараты гидроксibenзальдегидов ванилинового ряда (IVa-г) с выходом 60-65%. Реакцией бензальдегидов (IVб, в) с аминами (Va-и) в эфире были получены соответствующие малеопимаратсодержащие (*E*)-азометины (VIa-и, VIIa-и) с выходом 85-90%.

Синтезированные соединения (IVa-г, VIa-и, VIIa-и) представляют собой желтые или оранжевые легкоплавкие кристаллические вещества, растворимые в эфире, бензоле, хлороформе и ДМСО и не растворимые в воде (Таблица 36).

В ИК спектрах малепимаратов (IVa-г) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3080-3030, 860-690; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2958-2750; C=O – 1855-1842, 1785-1780, 1695-1690; $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1605-1590, 1388-1385; CH_2 – 1470-1465; C-O – 1278-1020, 1235-1230, 1125-1220, 1088-1085, 945-905. В спектрах ЯМР ^1H (IVa-г) сигналы протонов фрагмента малеопимаровой кислоты проявлялись в следующем диапазоне частот (δ , м.д.): 0.64-0.56 с (3H, MeC^{12}), 0.96-0.94 д (6H, Me_2C^{18}), 1.05-1.18 с (3H, MeC^1), 5.35-5.55 уш. с (1H, $\text{C}=\text{C}^{14}\text{H}$). Сигналы ароматических протонов расположены в диапазоне 6.80-7.90 м.д., альдегидной группы – в виде синглета при 9.93-9.97 м.д. (1H, CHO). Сигналы протонов группы (MeO) проявлялись в виде синглета в диапазоне 3.85-3.91 м.д. (IVб, в).

В ИК спектрах азометинов (VIa-и, VIIa-и) наблюдалось заметное снижение интенсивности полосы поглощения C=O в области 1695-1690 и появление полосы C=N – 1630-1624 см^{-1} . В спектрах ЯМР ^1H азометинов (VIa-и, VIIa-и) протоны азометиновой группы (HC=N) проявлялись в виде синглета в области 8.45-8.55 м.д., что характерно для азометинов (*E*)-конфигурации [200].

Малеопимараты гидроксibenзальдегидов (IVa-г). К суспензии 10 ммоль хлорангидрида малеопимаровой кислоты (II), 10 ммоль гидроксibenзальдеида (IIIa-г) в 100 мл сухого диэтилового эфира при перемешивании добавляли 10 ммоль сухого триэтиламина (использовали соотношение реагентов 1:1:1). Реакционную смесь перемешивали 25-30 ч, образовавшийся осадок $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ отфильтровывали и промывали эфиром. Растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из смеси бензола с гексаном.

Малеопимаратсодержащие (*E*)-азометины (VIa-и, VIIa-и). Раствор 1 ммоль альдегида (IVб, в) и 1 ммоль амина (Va-и) в 10 мл абсолютного эфира кипятили 30 мин. Растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из смеси бензола с гексаном.

Таблица 36.

Свойства соединений (IVa-г, VIa-и, VIIa-и).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			
			C	H	Hlg	N
IVa	62	187-188	74.15	7.38	–	–
IVб	60	124-125	72.24	7.45	–	–
IVв	63	86-87	72.16	7.31	–	–
IVг	65	112-113	72.58	7.52	–	–
VIa	86	43-44	76.72	10.05	–	1.42
VIб	85	53-54	75.20	7.36	–	1.92
VIв	90	41-42	75.61	7.15	–	1.87
VIг	89	51-52	77.45	7.20	–	1.68
VIд	87	59-60	77.36	7.28	–	1.89
VIе	88	45-46	73.13	6.88	2.63	1.86
VIж	88	44-45	66.72	6.41	11.05	1.58

VIз	86	47-48	66.59	6.26	11.35	1.80
VIи	82	43-44	62.19	6.03	16.84	1.62
VIIa	83	42-43	76.81	9.85	—	1.55
VIIб	85	70-71	75.10	7.03	—	2.01
VIIв	88	46-47	75.38	7.56	—	1.86
VIIг	84	56-57	77.42	7.20	—	1.89
VIIд	84	165-166	77.38	7.25	—	1.84
VIIе	86	47-48	72.04	7.06	3.01	
VIIж	85	52-53	66.65	6.28	11.21	1.85
VIIз	87	48-49	66.40	6.14	11.30	1.72
VIIи	86	46-47	62.45	5.86	17.51	1.48

Продолжение таблицы 36.

№	Формула	Вычислено, %				M	
		C	H	Hlg	N	найдено	вычислено
IVa	C ₃₁ H ₃₆ O ₆	73.79	7.19	—	—	492	504.61
IVб	C ₃₂ H ₃₈ O ₇	71.89	7.16	—	—	519	534.65
IVв	C ₃₂ H ₃₈ O ₇	71.89	7.16	—	—	522	534.65
IVг	C ₃₃ H ₄₀ O ₇	72.24	7.35	—	—	534	548.67
VIa	C ₅₀ H ₇₅ NO ₆	76.39	9.62	—	1.78	771	785.56
VIб	C ₃₈ H ₄₃ NO ₆	74.85	7.11	—	2.30	588	609.75
VIв	C ₃₉ H ₄₅ NO ₆	75.09	7.27	—	2.25	608	623.78
VIг	C ₄₄ H ₄₇ NO ₆	77.05	6.91	—	2.04	666	685.85
VIд	C ₄₄ H ₄₇ NO ₆	77.05	6.91	—	2.04	673	685.85
VIе	C ₃₈ H ₄₂ FNO ₆	72.71	6.74	3.03	2.23	602	627.74
VIж	C ₃₈ H ₄₂ BrNO ₆	66.28	6.15	11.60	2.03	671	688.65
VIз	C ₃₈ H ₄₂ BrNO ₆	66.28	6.15	11.60	2.03	675	688.65
VIи	C ₃₈ H ₄₂ JNO ₆	62.04	5.75	17.25	1.90	722	735.65
VIIa	C ₅₀ H ₇₅ NO ₆	76.39	9.62	—	1.78	773	785.56
VIIб	C ₃₈ H ₄₃ NO ₆	74.85	7.11	—	2.30	585	609.75
VIIв	C ₃₉ H ₄₅ NO ₆	75.09	7.27	—	2.25	605	623.78
VIIг	C ₄₄ H ₄₇ NO ₆	77.05	6.91	—	2.04	661	685.85
VIIд	C ₄₄ H ₄₇ NO ₆	77.05	6.91	—	2.04	670	685.85
VIIе	C ₃₈ H ₄₂ FNO ₆	72.71	6.74	3.03	2.23	608	627.74
VIIж	C ₃₈ H ₄₂ BrNO ₆	66.28	6.15	11.60	2.03	676	688.65
VIIз	C ₃₈ H ₄₂ BrNO ₆	66.28	6.15	11.60	2.03	672	688.65
VIIи	C ₃₈ H ₄₂ JNO ₆	62.04	5.75	17.25	1.90	726	735.65

3.28. Азометины – производные алкилкарбонатов ванилина и ваниляля

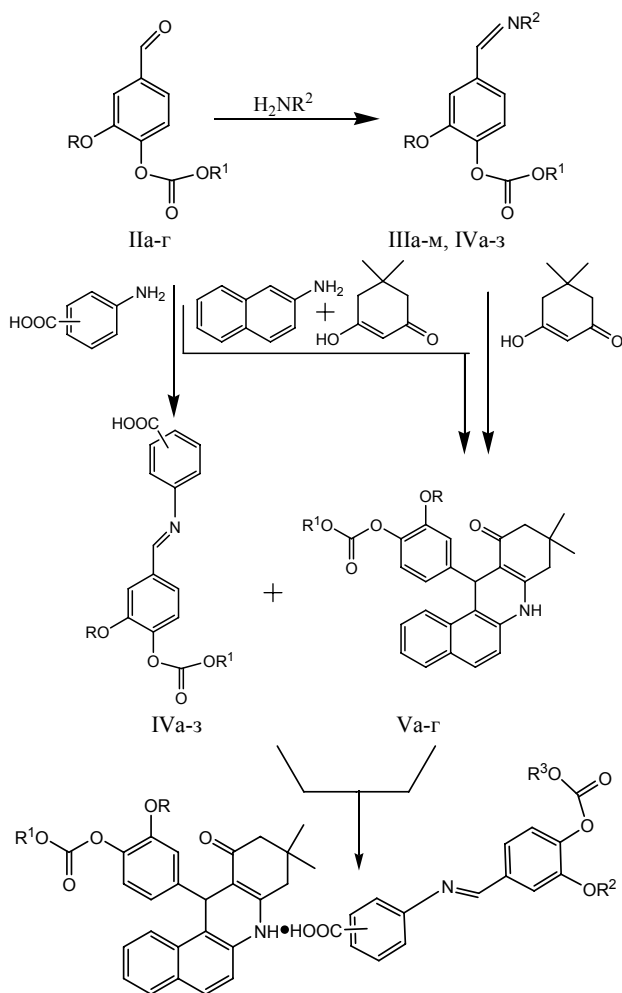
Конденсацией метил- и этилкарбонатов ванилина и ваниляля (IIa-г) с 4-бифениламином, 1- и 2-нафтиламином, 3- и 4-аминобензойной кислотой в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя были получены новые азометины (основания Шиффа) (IIIa-м, IVa-з) с выходами 83-92%. Реакция завершается за 15-20 мин и протекает без применения катализаторов, что способствует сохранению лабильных метокси- и этоксикарбонатных групп.

При взаимодействии с димедоном в условиях нагревания смеси эквимольных количеств реагентов в этиловом спирте в отсутствие катализатора азометины (IIIa-м) гладко образуют целевые бензо[а]акридоны (Va-г) с выходом 70-75%.

Также был осуществлен синтез 4-(9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-алкоксифенил алкилкарбонатов (Va-г) и другим методом, а именно трехкомпонентной конденсацией альдегидов с 2-нафтиламином и димедоном, который в последнее время приобретает все большее значение как эффективный путь селективного синтеза конденсированных азотсодержащих гетероциклов.

Здесь особого внимания заслуживает введение в реакцию бензальдегидов, содержащих одновременно метокси- и этоксикарбонатные группы, открывающее путь к получению широко функционализированных алкоксикарбонатными группами азагетероциклов, содержащих в молекуле частично гидрированное хинолиновое ядро, что позволяет отнести эти соединения к аналогам антибиотиков хинолонового ряда, пестицидов, веществ с противоопухолевой, бактерицидной и антиферментной активностью.

Конденсацию альдегидов (IIa-г), 2-нафтиламина и димедона осуществляли при нагревании смеси эквимольных количеств реагентов в этиловом спирте в отсутствие катализатора. Процесс формирования структуры конденсированного азагетероцикла, включает каскад превращений, в результате которых альдегид (IIa-г) может первоначально взаимодействовать с 2-нафтиламином с образованием азометина (IIIa-м), который далее присоединяет дион, образуя аминокетон. Последний в спиртовой среде подвергается гидраминному расщеплению на амин и 2-арилметил-1,3-циклогександион, который, имея двойную связь, активированную за счет сопряжения с двумя соседними карбонильными группами, взаимодействует с ароматическим ядром амина по атому углерода с наибольшей электронной плотностью, находящемуся в α -положении к аминогруппе, давая аминокетон. Дегидроциклизация интермедиата приводит к селективному образованию 4-(9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-алкоксифенилалкилкарбонатов с выходом 79-89 %.



VIa-p

I, R = Me (a), Et (б); II, R = R¹ = Me (a), R = Me, R¹ = Et (б), R = Et, R¹ = Me (в), R = R¹ = Et (г); III, R = R¹ = Me, R² = 4-C₆H₅C₆H₄ (a), R = Me, R¹ = Et, R² = 4-C₆H₅C₆H₄ (б), R = Et, R¹ = Me, R² = 4-C₆H₅C₆H₄ (в), R = R¹ = Et, R² = 4-C₆H₅C₆H₄ (г); R = R¹ = Me, R² = 1-C₁₀H₇ (д), R = Me, R¹ = Et, R² = 1-C₁₀H₇ (е), R = Et, R¹ = Me, R² = 1-C₁₀H₇ (ж), R = R¹ = Et, R² = 1-C₁₀H₇ (з), R = R¹ = Me, R² = 2-C₁₀H₇ (и), R = Me, R¹ = Et, R² = 2-C₁₀H₇ (к), R = Et, R¹ = Me, R² = 2-C₁₀H₇ (л), R = R¹ = Et, R² = 2-C₁₀H₇ (м); IV, 3-COOH, R = R¹ = Me (a), R = Me, R¹ = Et (б), R = Et, R¹ = Me (в), R = R¹ = Et (г), 4-COOH, R = R¹ = Me (д), R = Me, R¹ = Et (е), R = Et, R¹ = Me (ж), R = R¹ = Et (з); V, R = R¹ = Me (a), R = Me, R¹ = Et (б), R = Et, R¹ = Me (в), R = R¹ = Et (г); VI, 3-COOH, R = R¹ = R² = R³ = Me (a), 3-COOH, R = R¹ = Me, R² = Et, R³ = Me (б), 4-

COOH, $R = R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Et}$ (в), 4-COOH, $R = R^1 = \text{Me}$, $R^2 = R^3 = \text{Et}$ (г), 3-COOH, $R = \text{Me}$, $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$ (д), 3-COOH, $R = \text{Me}$, $R^1 = R^2 = \text{Et}$, $R^3 = \text{Me}$ (е), 4-COOH, $R = \text{Me}$, $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Et}$ (ж), 4-COOH, $R = \text{Me}$, $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Et}$ (з), 3-COOH, $R = \text{Et}$, $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$ (и), 3-COOH, $R = \text{Et}$, $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Et}$, $R^3 = \text{Me}$ (к), 4-COOH, $R = \text{Et}$, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Et}$ (л), 4-COOH, $R = \text{Et}$, $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = R^3 = \text{Et}$ (м), 3-COOH, $R = R^1 = \text{Et}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$ (н), 3-COOH, $R = R^1 = R^2 = \text{Et}$, $R^3 = \text{Me}$ (о), 4-COOH, $R = R^1 = \text{Et}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Et}$ (п), 4-COOH, $R = R^1 = R^2 = R^3 = \text{Et}$ (р).

Следует указать, что превращение аминодикетона в аминодион можно рассматривать как перегруппировку, протекающую по типу перегруппировки Гофмана-Марциуса (миграция N-алкильных заместителей алкиланилинов в ароматическое ядро [1]).

Бензо[а]акридоны (Va-г) при взаимодействии с азометинсодержащими карбоновыми кислотами (IVa-з) в среде абсолютного хлороформа образуют с высокими выходами 92-96% соответствующие аминовые соли (Va-р). Неизвестные ранее соли (IVa-з) получали взаимодействием соответствующих кислот (IVa-з) с бензо[а]акридонами (Va-г), взятыми в стехиометрическом соотношении 1:1. Реакция завершалась за 10-15 мин при температуре кипения растворителя (хлороформ). Аминовые соли, полученные на основе фармакофорных оснований и кислот, обладают высокой биологической активностью [7].

Таблица 37.

Свойства соединений (IIIa-м, IVa-з, Va-г, VIa-р).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			С	Н	N
IIIa	90	133-134	73.36	5.38	3.60
IIIб	90	96-97	73.72	5.83	3.51
IIIв	91	82-83	73.66	5.80	3.62
IIIг	93	84-85	74.23	6.12	3.40
IIIд	85	72-73	71.84	5.25	3.89
IIIе	90	95-96	72.37	5.59	3.84
IIIж	87	62-63	72.50	5.63	3.80
IIIз	84	60-61	72.95	5.97	3.56
IIIи	87	55-56	71.88	5.14	4.02
IIIк	86	86-87	72.25	5.64	3.75
IIIл	85	52-53	72.37	5.70	3.78
IIIм	85	61-62	73.05	6.05	3.49
IVa	84	135-136	62.21	4.68	3.90
IVб	86	66-67	63.23	5.17	3.82
IVв	88	118-119	63.17	5.09	3.91

IVГ	83	125-126	64.00	5.46	3.73
IVД	92	198-199	62.32	4.70	3.98
IVе	91	186-187	63.19	5.18	3.87
IVж	92	145-146	63.22	5.12	3.90
IVз	91	137-138	63.98	5.38	3.85
Vа	81	284-285	73.84	6.08	2.86
Vб	89	252-253	74.04	6.33	2.78
Vв	87	254-255	73.98	6.29	2.80
VГ	79	262-263	74.56	6.43	2.62
VIа	94	140-141	68.82	5.51	3.40
VIб	96	154-155	69.22	5.68	3.21
VIв	95	183-184	69.15	5.61	3.32
VIГ	92	149-150	69.38	5.80	3.25
VIД	93	138-139	69.24	5.65	3.38
VIе	94	122-123	69.43	5.81	3.27
VIж	96	180-181	69.39	5.70	3.20
VIз	95	139-140	69.84	6.03	3.05
VIи	93	138-139	69.15	5.62	3.30
VIк	95	123-124	69.44	5.80	3.19
VIл	94	182-183	69.50	5.77	3.21
VIм	94	144-145	69.83	5.92	3.12
VIн	95	146-147	69.42	5.82	3.33
VIо	96	140-141	69.70	6.00	3.14
VIп	94	184-185	69.76	5.90	3.07
VIр	93	154-155	70.05	6.15	3.18

Продолжение таблицы 37.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
IIIа	C ₂₂ H ₁₉ NO ₄	73.12	5.30	3.88	355.0	361.4
IIIб	C ₂₃ H ₂₁ NO ₄	73.58	5.64	3.73	361.7	375.4
IIIв	C ₂₃ H ₂₁ NO ₄	73.58	5.64	3.73	364.5	375.4
IIIГ	C ₂₄ H ₂₃ NO ₄	74.02	5.95	3.60	378.2	389.5
IIIД	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	71.63	5.11	4.18	322.6	335.4
IIIе	C ₂₁ H ₁₉ NO ₄	72.19	5.48	4.01	332.7	349.4
IIIж	C ₂₁ H ₁₉ NO ₄	72.19	5.48	4.01	337.9	349.4
IIIз	C ₂₂ H ₂₁ NO ₄	72.71	5.82	3.85	352.0	363.4
IIIи	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	71.63	5.11	4.18	328.1	335.4
IIIк	C ₂₁ H ₁₉ NO ₄	72.19	5.48	4.01	330.3	349.4

IIIл	C ₂₁ H ₁₉ NO ₄	72.19	5.48	4.01	339.4	349.4
IIIм	C ₂₂ H ₂₁ NO ₄	72.71	5.82	3.85	352.7	363.4
IVa	C ₁₇ H ₁₅ NO ₆	62.04	4.59	4.25	328.8	329.3
IVб	C ₁₈ H ₁₇ NO ₆	62.97	4.99	4.08	341.6	343.3
IVв	C ₁₈ H ₁₇ NO ₆	62.97	4.99	4.08	341.0	343.3
IVг	C ₁₉ H ₁₉ NO ₆	63.86	5.36	3.92	357.1	357.4
IVд	C ₁₇ H ₁₅ NO ₆	62.04	4.59	4.25	327.6	329.3
IVе	C ₁₈ H ₁₇ NO ₆	62.97	4.99	4.08	342.0	343.3
IVж	C ₁₈ H ₁₇ NO ₆	62.97	4.99	4.08	342.5	343.3
IVз	C ₁₉ H ₁₉ NO ₆	63.86	5.36	3.92	355.8	357.4
Va	C ₂₈ H ₂₇ NO ₅	73.51	5.95	3.06	440.2	457.5
Vб	C ₂₉ H ₂₉ NO ₅	73.87	6.20	2.97	450.7	471.6
Vв	C ₂₉ H ₂₉ NO ₅	73.87	6.20	2.97	455.4	471.6
Vг	C ₃₀ H ₃₁ NO ₅	74.21	6.43	2.88	467.3	485.6
VIa	C ₄₅ H ₄₂ N ₂ O ₁₁	68.69	5.38	3.56	775.0	786.8
VIб	C ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₁	68.99	5.54	3.50	791.6	800.9
VIв	C ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₁	68.99	5.54	3.50	796.5	800.9
VIг	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁	69.28	5.69	3.44	810.7	814.9
VIд	C ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₁	68.99	5.54	3.50	794.7	800.9
VIе	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁	69.28	5.69	3.44	811.9	814.9
VIж	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁	69.28	5.69	3.44	812.1	814.9
VIз	C ₄₈ H ₄₈ N ₂ O ₁₁	69.55	5.84	3.38	822.3	828.9
VIи	C ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₁	68.99	5.54	3.50	796.2	800.9
VIк	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁	69.28	5.69	3.44	810.0	814.9
VIл	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁	69.28	5.69	3.44	811.4	814.9
VIм	C ₄₈ H ₄₈ N ₂ O ₁₁	69.55	5.84	3.38	828.0	828.9
VIн	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁	69.28	5.69	3.44	812.5	814.9
VIо	C ₄₈ H ₄₈ N ₂ O ₁₁	69.55	5.84	3.38	825.7	828.9
VIп	C ₄₈ H ₄₈ N ₂ O ₁₁	69.55	5.84	3.38	826.3	828.9
VIр	C ₄₉ H ₅₀ N ₂ O ₁₁	69.82	5.98	3.32	839.8	842.9

Строение синтезированных соединений (IIIa-м, IVa-з, Va-г, VIa-р) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим или алкаиметрическим определением молекулярной массы (Таблица 37.), данными ИК-, УФ- и ЯМР ¹H-спектров.

В ИК спектрах (IIIa-м, IVa-з, Va-г, VIa-р) присутствуют следующие характеристические полосы поглощения ν , см⁻¹: 3100-3000 (CH_{Ar}), 2990-2700 (CH_{Alk}), 1770-1758 (C=O алкилкарбонатов), 1600-1367 (Ar), 1280-1027 (C-O), 900-583 (CH_{Ar}). В ИК спектрах алкоксикарбонатов ванилина и ваниляля (IIa-г) присутствует полоса поглощения в области 1700-1685 см⁻¹ (C=O группы CHO). В спектрах азометинов (IIIa-м, IVa-з) присутствует полоса поглощения в области 1630-1625 см⁻¹ (C=N). В спектрах азометинов (IVa-з) наличие группы (COOH)

подтверждается полосой поглощения в области 1700-1680 (C=O) и рядом полос в области 2100-3650 см⁻¹ (ОН). В ИК спектрах соединений (Va-г) имеются характеристические полосы валентных и деформационных колебаний группы (NH) дигидропиридинового ядра при 3270-3260 и 1635-1630 см⁻¹. Валентные колебания группы (C=O), сопряженной с фрагментом енамина, проявляются при 1645-1640 см⁻¹. В ИК спектрах аминных солей (VIa-р) присутствуют все характеристические полосы поглощения исходных карбоновых кислот (IVa-з) и гетероциклических оснований (Va-д). Наблюдается заметное снижение интенсивности полос поглощения карбоксильной группы (C=O) и (NH) по сравнению с исходными соединениями, что обусловлено эффектом солеобразования [7].

В УФ спектрах (IIIa-м, IVa-з): 206 (48000), 273 (29000), 331 (24000) (IIIa-г); 207 (27000), 227 (26000), 260 (8000), 290 (5000), 305 (6000), 340 (3000) (IIIд-з); 225 (28000), 270 (17000), 325 (10000), 357 (7000) (IIIи-м); 204 (17000), 221 (29000), 250 (10000), 306 (3000) (IVa-г); 205 (23000), 220 (18000), 280 (22000), 295 (22000), 315 (12000) (IVд-з). Бензо[а]акридоны (Va-г): 217 (29000), 232 (35000), 270 (10000), 281 (14000), 292 (15000), 326 (3000), 339 (13000), 370 (8000). Аминные соли бензо[а]акридонов и азометин-3-карбоновых кислот (VIa,б,д,е,и,к,н,о): 217 (58000), 231 (61000), 265 (25000), 280 (27000), 292 (27000), 325 (15000), 338 (15000), 370 (15000); соли азометин-4-карбоновых кислот (VIв,г,ж,з,д,м,п,р): 207 (76000), 216 (80000), 231 (80000), 281 (58000), 292 (62000), 326 (21000), 336 (22000), 375 (18000).

В ЯМР ¹H спектрах (IIIa-м, IVa-з, Va-г, VIa-р) идентифицированы следующие сигналы (δ, м.д.), однозначно подтверждающие их строение: 3.93-3.99 с (MeO), 1.20-1.70 т (CH₂O), 3.90-4.50 к (CH₂ фрагмента Et). В спектрах азометинных (IIIa-м, IVa-з) протон фрагмента (HC=N) проявляется в виде синглета в диапазоне 8.40-8.60 м.д. Протон карбоксильной группы (COOH) азометинных (IVa-з) проявляется в виде синглета в области 9.98-10.20 м.д. Ароматические протоны азометинных (IIIa-м, IVa-з) проявляются в следующих диапазонах ЯМР ¹H спектров: 6.65-7.60 м (C₆H₃, C₆H₄ и C₆H₅) (IIIa-г), 7.00-8.05 м (C₆H₃ и C₁₀H₇) (IIIд-м), 6.90-8.05 м (C₆H₃ и C₆H₄) (IVa-г), 6.40-8.10 м (C₆H₃ и C₆H₄) (IVд-з). Спектры ЯМР ¹H бензо[а]акридонов (Va-г), по положению и мультиплетности сигналов ароматических и циклоалифатических протонов, протонов группы NH, идентичны ранее описанным спектрам акридонов: группа (Me₂C) проявляется в виде двух синглетов в области 0.89-0.90 и 1.04-1.05, (2CH₂) – 2.10-2.20 д и 2.45-2.60 д, (CH) – 5.80-5.85 с, ароматические протоны – 6.45-8.20 м (C₆H₃ и C₁₀H₆), (NH) – 9.69-9.75 с. В ЯМР ¹H спектрах солей бензо[а]акридонов (VIa-р) присутствуют все основные сигналы протонов исходных карбоновых кислот (IVa-з) и гетероциклических оснований (Va-д). Сигнал [NH₂]⁺ проявляется в виде уширенного синглета в области 8.90-9.30 м.д., что и служит подтверждением солевой структуры соединений (VIa-р) [7, 103].

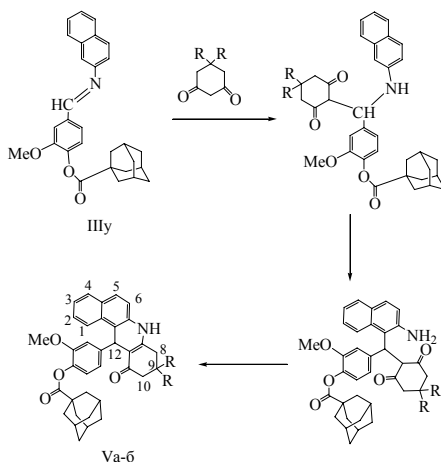
Более подробно материалы Главы 3.28. изложены в работе [24].

Показано, что синтезированные азометины можно использовать при получении аналогов алкалоидов акридинового ряда, содержащих адамантановые фрагменты. Так, при взаимодействии с циклогексан-1,3-дионом или димедоном в условиях нагревания смеси эквимольных количеств реагентов в этиловом спирте в отсутствие катализатора азометин (Шу) гладко образует 1-адамантанметаноилокси-4-(9,9-R-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо-[a]акридин-12-ил)-2-метоксифенилов (Va, б) с выходом 70-75%. Нами, также, был осуществлен синтез 1-адамантанметаноилокси-4-(9,9-R-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[a]акридин-12-ил)-2-метоксифенилов (Va, б) и другим методом, а именно трехкомпонентной конденсацией альдегида (Ia) с 2-нафтиламином и димедоном, который в последнее время приобретает все большее значение как эффективный путь селективного синтеза конденсированных азотсодержащих гетероциклов [1, 230]. Особого внимания заслуживает введение в реакцию гетероциклизации функционально замещенного бензальдегида (Ia), содержащего одновременно метоксигруппу и фрагмент адамантанкарбоновой кислоты, открывающее путь к получению широко функционализированных азагетероциклов, с частично гидрированным хинолиновым ядром, что позволяет отнести эти соединения к аналогам антибиотиков хинолонового ряда, пестицидов, веществ с противоопухолевой, бактерицидной и антиферментной активностью [201].

Конденсацию альдегида (Ia), 2-нафтиламина и 1,3-дикетона осуществляли при нагревании смеси эквимольных количеств реагентов в этиловом спирте в отсутствие катализатора. Процесс формирования структуры конденсированного азагетероцикла, включает каскад превращений, в результате которых альдегид (Ia) может первоначально взаимодействовать с 2-нафтиламином (IIy) с образованием азометина (Шу), который далее присоединяет дион, образуя аминодикетон. Последний в спиртовой среде подвергается гидраминному расщеплению на амин и 2-арилметил-1,3-циклогександион, который, имея двойную связь, активированную за счет сопряжения с двумя соседними карбонильными группами, взаимодействует с ароматическим ядром амина по атому углерода с наибольшей электронной плотностью, находящемуся в α -положении к аминогруппе, давая аминодикетон. Дегидроциклизация интермедиата приводит к селективному образованию 1-адамантанметаноилокси-4-(9,9-R-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо-[a]акридин-12-ил)-2-метоксифенилов (Va, б). Следует указать, что превращение аминодикетона в аминодион по аналогии с данными работы [263] можно рассматривать как перегруппировку, протекающую по типу перегруппировки Гофмана-Марциуса (миграция N-алкильных заместителей алкиланилинов в ароматическое ядро [1]).

Строение 1-адамантанметаноилокси-4-(9,9-R-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[a]акридин-12-ил)-2-метоксифенилов (Va, б) подтверждено данными элементного анализа, данными ИК- и ЯМР ^1H -спектров. В ИК спектрах соединений (Va, б) имеются характеристические полосы валентных и

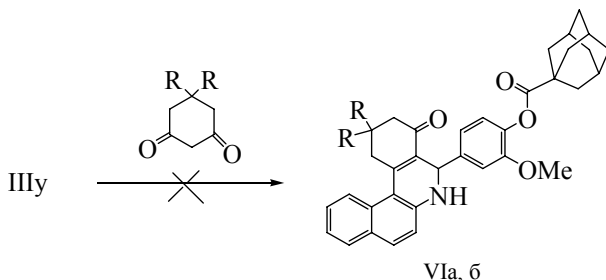
деформационных колебаний группы NH дигидропиридинового ядра при 3270-3260 и 1635-1630 см^{-1} . Валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$, сопряженной с фрагментом енамина, проявляются при 1645-1640 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H бензо[*a*]акридонов (Va, б), содержат характеристические сигналы протонов C^{12}H и NH в виде синглетов при 5.85 и 9.3 м.д. идентичные сигналам в спектрах ранее описанных производных бензо[*a*]акридонов [1, 230]. Также в спектрах имеются характеристические сигналы протонов 1-замещенного адамантанового фрагмента молекулы в виде трех уширенных синглетов 6H, 3CH при 1.75 м.д., 6H, 3CH₂ при 1.95 м.д. и 6H, 3CH₂ при 2.05 м.д., что однозначно подтверждает предложенное строение соединений (Va, б).



где R=H (Va), Me (Vб).

С целью подтверждения приписанной синтезированным азометинам (*E*)-конфигурации, были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f) для (*E*)- и (*Z*)-конфигурационных изомеров азометин (IIIд, т, у, IVд). Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 [176, 177] по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов. Были получены следующие значения (H_f , ккал/моль) для (*E*)-изомеров (в круглых скобках приведены значения H_f для изомерных им (*Z*)-азометин): -66.8, (-65.8) (IIIд); -48.2, (-47.1) (IIIт); -49.7, (-48.6) (IIIу); -71.7, (-70.4) (IVд). Квантово-химические расчеты показали, что (*E*)-конфигурация на 1.0-1.3 ккал/моль энергетически более предпочтительна, чем (*Z*)-конфигурация. (*E*)-Азометин на основе 2-нафтиламина (IIIу) на 1.5 ккал/моль устойчивее (*E*)-изомера – производного 1-нафтиламина (IIIт). Тем же методом были проведены квантово-химические расчеты теплот образования синтезированных 1-адамантанметаноилокси-4-(9,9-*R*-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо-

[*a*]акридин-12-ил)-2-метоксифенилов (Va, б) и изомерных им возможных альтернативных продуктов конденсации (VIa, б).



Были получены следующие значения (H_f , ккал/моль): -100.4 (Va), -89.9 (Vб); -110.9 (VIa) и -102.3 (VIб). Соединения (Va, б) термодинамически устойчивее продуктов (VIa, б) на 8.6-10.5 ккал/моль. Из полученных данных следует, что конденсация в условиях динамического равновесия протекает с образованием термодинамически более стабильных продуктов реакции (Va, б).

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метокси(этокси)бензилиденамины (IIIa-ф, IVa-ф). Раствор 5 ммоль 1-адамантанметаноата ванилина (Ia) или ваниляля (Iб) и 5 ммоль первичного амина (IIa-ф) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 10-15 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 5°C. Азометины (IIIa-ф, IVa-ф) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиденгексадециламин (IIIa). Выход 89%, т. пл. 62-63°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3073, 3060, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2955, 2918, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1752 C=O; 1650 C=N; 1606, 1508 C=C_{аром.}; 1466, 1452 CH_2 ; 1277, 1264, 1218, 1195, 1151, 1119, 1099, 1052, 1033 CO; 878, 860, 818, 802, 770, 730, 725 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (14000), 220 (13000), 253 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.15 м [43H, Ad и (CH₂)₁₄], 3.64 т (2H, CH₂N), 3.82 с (3H, MeO), 7.06-7.48 м (3H, CH_{аром.}), 8.23 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 78.35; H 10.42; N 2.24. *M* 526.2. C₃₅H₅₅NO₃. Вычислено, %: C 78.16; H 10.31; N 2.60. *M* 537.8.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиденоктадециламин (IIIб). Выход 90%, т. пл. 63-64°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3072, 3045, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2917, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1753 C=O; 1651 C=N; 1603, 1513 C=C_{аром.}; 1470, 1451 CH_2 ; 1275, 1219, 1197, 1170, 1160, 1119, 1112, 1054 CO; 867, 840, 822, 740, 723 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (14000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.14 м [47H, Ad и (CH₂)₁₆], 3.63 т (2H, CH₂N), 3.82 с (3H, MeO), 7.06-7.48 м (3H, CH_{аром.}), 8.23 с (1H, CH=N). Найдено, %: C

78.86; Н 10.58; N 2.09. *M* 551.3. $C_{37}H_{59}NO_3$. Вычислено, %: С 78.53; Н 10.51; N 2.48. *M* 565.9.

(Е)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиденциклогексиламин (IIIв). Выход 85%, т. пл. 101-102°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3070, 3015 $CH_{аром.}$; 2926, 2908, 2852 $CH_{алиф.}$; 1743 $C=O$; 1643 $C=N$; 1602, 1590, 1510 $C=C_{аром.}$; 1469, 1450 CH_2 ; 1291, 1264, 1222, 1199, 1182, 1155, 1110, 1054, 1033 CO ; 862, 849, 822, 801, 783, 730 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 208 (14000), 220 (12000), 253 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.10-2.15 м (26H, Ad и C_6H_{11}), 3.82 с (3H, MeO), 7.02-7.48 м (3H, $CH_{аром.}$), 8.22 с (1H, $CH=N$). Найдено, %: С 76.15; Н 8.57; N 3.18. *M* 387.6. $C_{25}H_{33}NO_3$. Вычислено, %: С 75.91; Н 8.41; N 3.54. *M* 395.5.

(Е)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден-1-(1-адамантил)этанамин (IIIг). Выход 92%, т. пл. 200-201°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3030 $CH_{аром.}$; 2955, 2930, 2903, 2849, 2812 $CH_{алиф.}$; 1752 $C=O$; 1647 $C=N$; 1602, 1503 $C=C_{аром.}$; 1463, 1452 CH_2 ; 1274, 1215, 1193, 1154, 1121, 1051, 1045 CO ; 880, 840, 821, 785, 750, 731 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 208 (15000), 221 (14000), 254 (9000), 300 (500). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.14 д (3H, Me), 1.55-2.15 м (30H, 2Ad), 2.84 к (1H, CH), 3.84 с (3H, MeO), 7.00-7.48 м (3H, $CH_{аром.}$), 8.18 с (1H, $CH=N$). Найдено, %: С 78.53; Н 8.75; N 2.77. *M* 462.0. $C_{31}H_{41}NO_3$. Вычислено, %: С 78.28; Н 8.69; N 2.94. *M* 475.7.

(Е)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиденфениламин (IIIд). Выход 88%, т. пл. 124-125°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3070, 3030, 3020, 3004 $CH_{аром.}$; 2965, 2940, 2905, 2867, 2849 $CH_{алиф.}$; 1752 $C=O$; 1629 $C=N$; 1601, 1581, 1508, 1485 $C=C_{аром.}$; 1465, 1450 CH_2 ; 1286, 1261, 1215, 1196, 1178, 1153, 1109, 1039 CO ; 860, 852, 822, 803, 788, 765, 756, 740, 696 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 202 (33000), 221 (23000), 269 (15000), 316 (12000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.65-2.40 м (15H, Ad), 3.91 с (3H, MeO), 7.00-7.72 м (8H, $CH_{аром.}$), 8.40 с (1H, $CH=N$). Найдено, %: С 77.38; Н 7.12; N 3.25. *M* 372.8. $C_{25}H_{27}NO_3$. Вычислено, %: С 77.09; Н 6.99; N 3.60. *M* 389.5.

(Е)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден(4-толил)амин (IIIе). Выход 88%, т. пл. 141-142°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3091, 3080, 3061, 3040, 3030, 3004 $CH_{аром.}$; 2955, 2917, 2904, 2887, 2849 $CH_{алиф.}$; 1750 $C=O$; 1629 $C=N$; 1600, 1583, 1508 $C=C_{аром.}$; 1463, 1450 CH_2 ; 1288, 1261, 1218, 1184, 1156, 1110, 1041 CO ; 873, 853, 816, 791, 735, 726, 718, 706, 676 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 201 (40000), 223 (37000), 270 (28000), 321 (28000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.60-2.15 м (15H, Ad), 2.33 с (3H, Me), 3.83 с (3H, MeO), 7.02-7.75 м (7H, $CH_{аром.}$), 8.59 с (1H, $CH=N$). Найдено, %: С 77.64; Н 7.29; N 3.19. *M* 393.6. $C_{26}H_{29}NO_3$. Вычислено, %: С 77.39; Н 7.24; N 3.47. *M* 403.5.

(Е)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден(2-бифенил)амин (IIIж). Выход 85%, т. пл. 142-143°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3080, 3057, 3040, 3021 $CH_{аром.}$; 2925, 2902, 2846 $CH_{алиф.}$; 1745 $C=O$; 1626 $C=N$;

1602, 1586, 1511, 1503 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1477, 1450 CH_2 ; 1293, 1158, 1109, 1057, 1030 CO ; 872, 861, 850, 846, 821, 772, 748, 732, 699, 678 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (22000), 265 (13000), 318 (12000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.67-2.40 м (15H, Ad), 3.92 с (3H, MeO), 6.94-7.62 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 80.25; H 6.83; N 2.78. M 456.0. $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 79.97; H 6.71; N 3.01. M 465.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден(4-бифенил)амин (IIIз). Выход 87%, т. пл. 164-165°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3077, 3052, 3032, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2930, 2904, 2848 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1748 $\text{C}=\text{O}$; 1631 $\text{C}=\text{N}$; 1600, 1581, 1505 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1465, 1451 CH_2 ; 1287, 1274, 1263, 1218, 1190, 1149, 1110, 1051, 1045, 1033 CO ; 877, 848, 835, 819, 769, 740, 693, 670 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (20000), 270 (14000), 320 (10000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.68-2.42 м (15H, Ad), 3.92 с (3H, MeO), 6.98-7.74 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.44 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 80.23; H 6.88; N 2.76. M 454.2. $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 79.97; H 6.71; N 3.01. M 465.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден(4-бромфенил)амин (IIIи). Выход 90%, т. пл. 145-146°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3082, 3055, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2940, 2909, 2852 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1738 $\text{C}=\text{O}$; 1625 $\text{C}=\text{N}$; 1601, 1582, 1577, 1511, 1480 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1470, 1453 CH_2 ; 1289, 1265, 1217, 1197, 1181, 1157, 1111, 1055, 1029 CO ; 871, 848, 824, 786, 767, 745, 736, 703, 676 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (24000), 224 (23000), 268 (18000), 320 (18000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.55-2.15 м (15H, Ad), 3.83 с (3H, MeO), 7.01-7.72 м (7H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.58 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 64.53; H 5.72; Br 16.75; N 2.63. M 455.9. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{BrNO}_3$. Вычислено, %: C 64.11; H 5.60; Br 17.06; N 2.99. M 468.4.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден(2-гидроксифенил)амин (IIIк). Выход 86%, т. пл. 141-142°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3407 OH; 3077, 3040, 3026, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2931, 2906, 2852 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1751 $\text{C}=\text{O}$; 1624 $\text{C}=\text{N}$; 1586, 1506, 1498 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1484, 1453 CH_2 ; 1277, 1248, 1215, 1193, 1179, 1151, 1116, 1046, 1030, 1022 CO ; 872, 845, 822, 815, 801, 782, 749, 735, 671 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (34000), 233 (15000), 284 (11000), 344 (10000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.62-2.20 м (15H, Ad), 3.85 с (3H, MeO), 6.50-7.90 м (7H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.68 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 9.00 с (1H, OH). Найдено, %: C 74.47; H 7.01; N 3.04. M 392.5. $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 74.05; H 6.71; N 3.45. M 405.5.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден(2-феноксифенил)амин (IIIл). Выход 90%, т. пл. 112-113°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3078, 3065, 3055, 3040, 3021, 3006 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2954, 2922, 2914, 2900, 2880, 2845 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1740 $\text{C}=\text{O}$; 1624 $\text{C}=\text{N}$; 1600, 1587, 1577, 1510, 1496, 1486 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1468, 1450 CH_2 ; 1292, 1274, 1265, 1238, 1214, 1198, 1180, 1156, 1111, 1099, 1052, 1034 CO ; 866, 860, 854, 841, 814, 790, 780, 760, 740, 691, 680 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 200 (51000), 224 (34000), 271 (20000), 327 (20000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.60-2.24 м (15H, Ad), 3.88 с (3H, MeO), 6.80-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.49 с (1H,

CH=N). Найдено, %: C 77.59; H 6.56; N 2.62. *M* 462.8. C₃₁H₃₁NO₄. Вычислено, %: C 77.31; H 6.49; N 2.91. *M* 481.6.

(*E*)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден(4-ацетилфенил)амин (IIIм). Выход 85%, т. пл. 111-112°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3045, 3002 CH_{аром.}; 2940, 2905, 2851 CH_{алиф.}; 1748, 1660 C=O; 1627 C=N; 1595, 1527, 1507 C=C_{аром.}; 1468, 1452 CH₂; 1275, 1219, 1198, 1178, 1150, 1121, 1051, 1042 CO; 852, 840, 830, 800, 784, 749, 733, 680 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (30000), 220 (20000), 255 (10000), 308 (15000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.56-2.25 м (15H, Ad), 3.73 с (3H, Me), 3.84 с (3H, MeO), 6.90-8.10 м (7H, CH_{аром.}), 8.46 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 75.56; H 6.84; N 3.03. *M* 412.9. C₂₇H₂₉NO₄. Вычислено, %: C 75.15; H 6.77; N 3.25. *M* 431.5.

(*E*)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден(4-пропиофенил)амин (IIIн). Выход 87%, т. пл. 110-111°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3063, 3040, 3004 CH_{аром.}; 2980, 2938, 2904, 2850 CH_{алиф.}; 1749, 1685 C=O; 1625 C=N; 1596, 1583, 1557, 1514 C=C_{аром.}; 1469, 1452, 1440 CH₂; 1240, 1230, 1184, 1170, 1129, 1054, 1031 CO; 882, 842, 806, 796, 750, 726, 880 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (28000), 221 (20000), 254 (10000), 308 (14000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.25 т (3H, Me), 1.56-2.24 м (15H, Ad), 2.94 к (2H, CH₂), 3.88 с (3H, MeO), 6.90-8.04 м (7H, CH_{аром.}), 8.44 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 75.81; H 7.18; N 2.88. *M* 432.6. C₂₈H₃₁NO₄. Вычислено, %: C 75.48; H 7.01; N 3.14. *M* 445.6.

(*E*)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден(3-карбоксифенил)амин (IIIю). Выход 91%, т. пл. 222-223°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2100-3550 OH_{карбокс.}; 3083, 3076, 3062, 3036, 3005 CH_{аром.}; 2932, 2903, 2847 CH_{алиф.}; 1758, 1691, 1682 C=O; 1629 C=N; 1583, 1506 C=C_{аром.}; 1460, 1452 CH₂; 1270, 1215, 1195, 1179, 1151, 1118, 1050, 1041 CO; 896, 870, 844, 816, 807, 792, 784, 763, 745, 730, 688, 671 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (17000), 222 (30000), 250 (10000), 306 (4000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.68-2.30 м (15H, Ad), 3.90 с (3H, MeO), 6.92-8.02 м (7H, CH_{аром.}), 8.58 с (1H, CH=N), 9.97 с (1H, COOH). Найдено, %: C 72.16; H 6.29; N 2.96. *M* 430.2. C₂₆H₂₇NO₅. Вычислено, %: C 72.04; H 6.28; N 3.23. *M* 433.5.

(*E*)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксибензилиден(4-карбоксифенил)амин (IIIп). Выход 92%, т. пл. 277-278°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2300-3650 OH_{карбокс.}; 3089, 3078, 3040, 3030, 3010 CH_{аром.}; 2970, 2940, 2908, 2851 CH_{алиф.}; 1744, 1677 C=O; 1632 C=N; 1598, 1581, 1568, 1513, 1508 C=C_{аром.}; 1468, 1450 CH₂; 1284, 1263, 1219, 1194, 1170, 1158, 1150, 1111, 1102, 1040 CO; 871, 854, 816, 800, 770, 754, 756, 734, 700, 678 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (24000), 220 (20000), 280 (22000), 294 (22000), 315 (15000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.64-2.30 м (15H, Ad), 3.90 с (3H, MeO), 6.42-8.08 м (7H, CH_{аром.}), 8.56 с (1H, CH=N), 9.95 с (1H, COOH). Найдено, %: C 72.34; H 6.68; N 2.85. *M* 431.4. C₂₆H₂₇NO₅. Вычислено, %: C 72.04; H 6.28; N 3.23. *M* 433.5.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксibenзилиден(4-этоксикарбонилфенил)амин (IIIp). Выход 90%, т. пл. 150-151°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3092, 3086, 3072, 3040, 3027 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2942, 2904, 2851 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1749, 1698 C=O ; 1631 C=N ; 1600, 1593, 1504 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1460 CH_2 ; 1274, 1215, 1192, 1184, 1160, 1148, 1118, 1101, 1043, 1033 CO ; 868, 856, 836, 817, 804, 776, 740, 731, 699, 680 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (22000), 221 (20000), 280 (22000), 294 (21000), 315 (15000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.44 т (3H, Me), 1.66-2.30 м (15H, Ad), 3.92 с (3H, MeO), 4.42 к (2H, CH_2), 7.09-8.18 м (7H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.40 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 73.12; H 6.88; N 2.74. M 452.2. $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 72.86; H 6.77; N 3.03. M 461.5.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксibenзилиден(4-бутоксикарбонилфенил)амин (IIIc). Выход 91%, т. пл. 108-109°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3091, 3083, 3064, 3042, 3007 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2959, 2932, 2920, 2905, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1756, 1712 C=O ; 1631 C=N ; 1590, 1504 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1464, 1456 CH_2 ; 1274, 1217, 1193, 1180, 1150, 1116, 1094, 1045, 1038 CO ; 869, 848, 819, 794, 780, 770, 741, 730, 702, 677 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (22000), 223 (20000), 280 (21000), 294 (21000), 314 (15000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.00 т (3H, Me), 1.16-2.30 м [19H, $(\text{CH}_2)_2$ и Ad], 3.92 с (3H, MeO), 4.34 к (2H, CH_2O), 7.02-8.17 м (7H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.39 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 73.85; H 7.43; N 2.50. M 475.7. $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 73.59; H 7.21; N 2.86. M 489.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксibenзилиден(1-нафтил)амин (IIIг). Выход 87%, т. пл. 173-174°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3055, 3048, 3006 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2936, 2905, 2887, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1751 C=O ; 1626 C=N ; 1600, 1584, 1569, 1531, 1510 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1464, 1449 CH_2 ; 1285, 1261, 1216, 1197, 1180, 1157, 1109, 1042 CO ; 896, 877, 856, 830, 804, 794, 776, 766, 740, 734, 680 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 210 (27000), 230 (26000), 260 (10000), 290 (6000), 310 (6000), 344 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.69-2.42 м (15H, Ad), 3.95 с (3H, MeO), 6.98-8.44 м (10H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.51 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 79.63; H 6.79; N 2.87. M 425.1. $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 79.24; H 6.65; N 3.19. M 439.5.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксibenзилиден(2-нафтил)амин (IIIу). Выход 88%, т. пл. 134-135°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3070, 3053, 3011 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2906, 2851 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1750 C=O ; 1626 C=N ; 1600, 1590, 1504 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1464, 1451 CH_2 ; 1274, 1260, 1211, 1193, 1179, 1147, 1122, 1111, 1040 CO ; 890, 872, 841, 819, 790, 745, 737, 678 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 224 (28000), 270 (17000), 324 (11000), 356 (8000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.66-2.42 м (15H, Ad), 3.95 с (3H, MeO), 6.90-8.46 м (10H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.50 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 79.57; H 6.72; N 2.80. M 428.4. $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 79.24; H 6.65; N 3.19. M 439.5.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-метоксibenзилиден(1-бром-2-нафтил)амин (IIIф). Выход 92%, т. пл. 178-179°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3058, 3040, 3022, 3001 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2940, 2903, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1746 C=O ; 1630 C=N ; 1615,

1600, 1588, 1504 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1462, 1450 CH_2 ; 1276, 1259, 1218, 1189, 1151, 1119, 1050, 1041 CO ; 864, 852, 810, 790, 760, 744, 730, 680 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (23000), 230 (42000), 244 (25000), 270 (24000), 310 (11000), 330 (10000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.64-2.42 м (15H, Ad), 3.96 с (3H, MeO), 7.04-8.40 м (9H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.49 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 67.52; H 5.63; Br 15.03; N 2.28. M 499.3. $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{BrNO}_3$. Вычислено, %: C 67.18; H 5.44; Br 15.41; N 2.70. M 518.4.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиденгексадециламин

(IVa). Выход 86%, т. пл. 67-68°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3072, 3053, 3008 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2918, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1742 $\text{C}=\text{O}$; 1646 $\text{C}=\text{N}$; 1601, 1590, 1512 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1470, 1453 CH_2 ; 1294, 1264, 1217, 1205, 1167, 1117, 1105, 1055, 1043 CO ; 874, 846, 832, 824, 804, 783, 732, 725 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (15000), 221 (13000), 253 (9000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.10-2.16 м [46H, Ad, Me и $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.63 т (2H, CH_2N), 4.14 к (2H, CH_2), 7.06-7.50 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.23 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 78.76; H 10.46; N 2.19. M 537.6. $\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 78.35; H 10.41; N 2.54. M 551.8.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиденоктадециламин

(IVб). Выход 91%, т. пл. 68-69°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3081, 3042, 3008 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2918, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1742 $\text{C}=\text{O}$; 1647 $\text{C}=\text{N}$; 1601, 1589, 1512 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1470, 1453 CH_2 ; 1294, 1264, 1218, 1205, 1167, 1117, 1105, 1055, 1043 CO ; 870, 848, 836, 819, 803, 788, 765, 730, 718, 680 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (14000), 222 (13000), 254 (8000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.08-2.14 м [50H, Ad, Me и $(\text{CH}_2)_{16}$], 3.62 т (2H, CH_2N), 4.14 к (2H, CH_2), 7.06-7.50 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.23 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 79.03; H 10.73; N 2.02. M 566.0. $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 78.70; H 10.61; N 2.42. M 579.9.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиденциклогексиламин

(IVв). Выход 87%, т. пл. 93-94°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3059, 3005 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2981, 2924, 2907, 2851 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1746 $\text{C}=\text{O}$; 1644 $\text{C}=\text{N}$; 1592, 1513 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1476, 1448 CH_2 ; 1291, 1270, 1222, 1199, 1166, 1076, 1057, 1041 CO ; 886, 866, 840, 835, 810, 789, 760, 740, 731, 677 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (15000), 223 (12000), 254 (8000), 300 (400). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.10-2.14 м (29H, Ad, Me и C_6H_{11}), 4.14 к (2H, CH_2), 7.02-7.46 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.22 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 76.57; H 8.63; N 3.11. M 392.5. $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 76.25; H 8.61; N 3.42. M 409.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден-1-(1-адамантил)этанамин (IVг).

Выход 90%, т. пл. 153-154°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3070, 3052, 3007 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 1980, 2935, 2905, 2850, 2811 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1748 $\text{C}=\text{O}$; 1644 $\text{C}=\text{N}$; 1600, 1589, 1511 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1476, 1452 CH_2 ; 1290, 1263, 1215, 1198, 1181, 1165, 1116, 1101, 1053, 1045 CO ; 868, 842, 818, 800, 788, 760, 731, 678 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (16000), 222 (14000), 254 (10000), 300 (500). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.14 д (3H, Me), 1.42 т (3H, Me), 1.60-2.25 м (30H, 2Ad), 2.84 к (1H, CH), 4.15 к (2H, CH_2), 6.98-7.48 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.19 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C

78.80; Н 8.93; N 2.34. *M* 470.3. $C_{32}H_{43}NO_3$. Вычислено, %: С 78.49; Н 8.85; N 2.68. *M* 489.7.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиденфениламин (IVд). Выход 86%, т. пл. 88–89°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3089, 3074, 3054, 3032, 3028, 3019, 3006 $CH_{аром.}$; 2986, 2906, 2851 $CH_{алиф.}$; 1746 $C=O$; 1626 $C=N$; 1599, 1585, 1511 $C=C_{аром.}$; 1468, 1449 CH_2 ; 1291, 1274, 1214, 1180, 1159, 1118, 1105, 1042 CO ; 872, 860, 853, 840, 828, 762, 755, 730, 693, 680 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 204 (32000), 222 (23000), 268 (14000), 316 (12000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.40 т (3H, Me), 1.63–2.36 м (15H, Ad), 4.16 к (2H, CH_2), 6.90–7.65 м (8H, $CH_{аром.}$), 8.38 с (1H, $CH=N$). Найдено, %: С 77.63; Н 7.30; N 3.19. *M* 394.4. $C_{26}H_{29}NO_3$. Вычислено, %: С 77.39; Н 7.24; N 3.47. *M* 403.5.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(4-толил)амин (IVе). Выход 86%, т. пл. 149–150°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3091, 3082, 3068, 3040, 3032, 3003 $CH_{аром.}$; 2855, 2922, 2906, 2846 $CH_{алиф.}$; 1742 $C=O$; 1626 $C=N$; 1601, 1581, 1511 $C=C_{аром.}$; 1476, 1446 CH_2 ; 1290, 1265, 1216, 1194, 1160, 1116, 1104, 1053, 1046 CO ; 866, 855, 840, 818, 796, 780, 771, 742, 731, 720, 709, 680 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 202 (40000), 224 (38000), 270 (28000), 322 (28000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.40 т (3H, Me), 1.62–2.15 м (15H, Ad), 2.33 с (3H, Me), 4.14 к (2H, CH_2), 7.02–7.74 м (7H, $CH_{аром.}$), 8.58 с (1H, $CH=N$). Найдено, %: С 77.96; Н 7.63; N 3.04. *M* 409.2. $C_{27}H_{31}NO_3$. Вычислено, %: С 77.67; Н 7.48; N 3.35. *M* 417.5.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(2-бифенил)амин (IVж). Выход 88%, т. пл. 39–40°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3080, 3059, 3034, 3020 $CH_{аром.}$; 2929, 2906, 2852 $CH_{алиф.}$; 1752 $C=O$; 1628 $C=N$; 1599, 1588, 1509 $C=C_{аром.}$; 1478, 1452 CH_2 ; 1276, 1212, 1193, 1170, 1158, 1120, 1043 CO ; 872, 845, 820, 774, 752, 737, 699, 679 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 204 (23000), 264 (13000), 318 (12000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.41 т (3H, Me), 1.68–2.40 м (15H, Ad), 4.14 к (2H, CH_2), 6.92–7.62 м (12H, $CH_{аром.}$), 8.45 с (1H, $CH=N$). Найдено, %: С 80.47; Н 7.08; N 2.65. *M* 468.3. $C_{32}H_{33}NO_3$. Вычислено, %: С 80.14; Н 6.94; N 2.92. *M* 479.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(4-бифенил)амин (IVз). Выход 90%, т. пл. 168–169°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3089, 3074, 3061, 3032 $CH_{аром.}$; 2940, 2021, 2904, 2851 $CH_{алиф.}$; 1743 $C=O$; 1630 $C=N$; 1601, 1582, 1511 $C=C_{аром.}$; 1482, 1450 CH_2 ; 1289, 1250, 1216, 1195, 1180, 1160, 1115, 1103, 1043 CO ; 868, 851, 837, 822, 782, 762, 740, 734, 699, 681 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 204 (21000), 268 (14000), 318 (10000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.42 т (3H, Me), 1.68–2.40 м (15H, Ad), 4.14 к (2H, CH_2), 6.96–7.72 м (12H, $CH_{аром.}$), 8.45 с (1H, $CH=N$). Найдено, %: С 80.40; Н 7.12; N 2.72. *M* 466.6. $C_{32}H_{33}NO_3$. Вычислено, %: С 80.14; Н 6.94; N 2.92. *M* 479.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(4-бромфенил)амин (IVи). Выход 92%, т. пл. 166–167°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3088, 3072, 3045, 3003 $CH_{аром.}$; 2924, 2906, 2848 $CH_{алиф.}$; 1740 $C=O$; 1625 $C=N$; 1602, 1589, 1575, 1510 $C=C_{аром.}$; 1481, 1476, 1449 CH_2 ; 1290, 1264, 1216, 1194, 1180, 1160, 1115, 1105,

1060, 1054, 1007 CO; 865, 852, 829, 819, 778, 762, 740, 709, 881 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (25000), 224 (22000), 266 (18000), 320 (18000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.42 т (3H, Me), 1.54-2.16 м (15H, Ad), 4.15 к (2H, CH₂), 7.00-7.74 м (7H, CH_{аром.}), 8.58 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 65.11; H 5.89; Br 16.21; N 2.60. *M* 470.5. C₂₆H₂₈BrNO₃. Вычислено, %: C 64.73; H 5.85; Br 16.56; N 2.90. *M* 482.4.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(2-гидроксифенил)амин (IVк). Выход 86%, т. пл. 128-129°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3425, 3407 OH; 3089, 3077, 3042, 3002 CH_{аром.}; 2924, 2902, 2850 CH_{алиф.}; 1745 C=O; 1624 C=N; 1602, 1592, 1582, 1508 C=C_{аром.}; 1485, 1477, 1449 CH₂; 1292, 1274, 1260, 1215, 1178, 1157, 1117, 1106, 1049, 1042 CO; 876, 870, 843, 822, 815, 750, 742, 730, 678 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (33000), 234 (15000), 284 (12000), 344 (10000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.42 т (3H, Me), 1.62-2.22 м (15H, Ad), 4.14 к (2H, CH₂), 6.54-7.88 м (7H, CH_{аром.}), 8.67 с (1H, CH=N), 8.96 с (1H, OH). Найдено, %: C 74.48; H 7.08; N 2.98. *M* 404.8. C₂₆H₂₉NO₄. Вычислено, %: C 74.44; H 6.97; N 3.34. *M* 419.5.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(2-феноксифенил)амин (IVл). Выход 88%, т. пл. 162-163°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3091, 3074, 3066, 3053, 3040, 3010 CH_{аром.}; 2933, 2905, 2853 CH_{алиф.}; 1738 C=O; 1624 C=N; 1601, 1589, 1512 C=C_{аром.}; 1488, 1453 CH₂; 1290, 1261, 1238, 1214, 1195, 1162, 1113, 1103, 1055, 1039 CO; 866, 858, 851, 829, 798, 772, 741, 694, 680 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 200 (50000), 225 (34000), 272 (20000), 327 (20000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.42 т (3H, Me), 1.60-2.25 м (15H, Ad), 4.14 к (2H, CH₂), 6.80-7.68 м (12H, CH_{аром.}), 8.49 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 77.86; H 6.83; N 2.57. *M* 483.7. C₃₂H₃₃NO₄. Вычислено, %: C 77.55; H 6.71; N 2.83. *M* 495.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(4-ацетилфенил)амин (IVм). Выход 86%, т. пл. 77-78°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3064, 3045, 3002 CH_{аром.}; 2977, 2942, 2906, 2852 CH_{алиф.}; 1749, 1681 C=O; 1628 C=N; 1593, 1509 C=C_{аром.}; 1470, 1452 CH₂; 1271, 1216, 1199, 1180, 1157, 1120, 1042 CO; 855, 831, 787, 766, 743, 730, 676 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (29000), 221 (20000), 254 (10000), 308 (14000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.42 т (3H, Me), 1.55-2.25 м (15H, Ad), 3.74 с (3H, Me), 4.14 к (2H, CH₂), 6.90-8.12 м (7H, CH_{аром.}), 8.46 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 75.59; H 7.12; N 2.83. *M* 433.7. C₂₈H₃₁NO₄. Вычислено, %: C 75.48; H 7.01; N 3.14. *M* 445.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(4-пропиофенил)амин (IVн). Выход 85%, т. пл. 87-88°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3054, 3041, 3006 CH_{аром.}; 2980, 2940, 2902, 2851 CH_{алиф.}; 1752, 1652 C=O; 1625 C=N; 1594, 1585, 1558, 1520 C=C_{аром.}; 1468, 1453, 1442 CH₂; 1241, 1184, 1170, 1135, 1079, 1039 CO; 880, 839, 810, 796, 750, 724, 878 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (29000), 222 (20000), 254 (11000), 306 (14000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.10-1.60 м (6H, 2Me), 1.60-2.24 м (15H, Ad), 2.94 к (2H, CH₂), 4.14 к (2H, CH₂),

6.90-8.06 м (7H, CH_{аром.}), 8.44 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 76.19; H 7.36; N 2.80. *M* 447.3. C₂₉H₃₃NO₄. Вычислено, %: C 75.79; H 7.24; N 3.05. *M* 459.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(3-карбоксифенил) амин (IVo). Выход 90%, т. пл. 197-198°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2050-3570 OH_{карбокс.}; 3087, 3065, 3045, 3032, 3005 CH_{аром.}; 2934, 2905, 2854 CH_{алиф.}; 1747, 1685 C=O; 1629 C=N; 1601, 1578, 1511 C=C_{аром.}; 1477, 1449 CH₂; 1292, 1279, 1263, 1218, 1197, 1180, 1162, 1116, 1103, 1052, 1039 CO; 870, 854, 816, 758, 730, 687, 673 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (18000), 223 (30000), 250 (10000), 306 (5000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.45 т (3H, Me), 1.68-2.33 м (15H, Ad), 4.14 к (2H, CH₂), 6.92-8.04 м (7H, CH_{аром.}), 8.58 с (1H, CH=N), 9.96 с (1H, COOH). Найдено, %: C 72.84; H 6.62; N 2.87. *M* 445.6. C₂₇H₂₉NO₅. Вычислено, %: C 72.46; H 6.53; N 3.13. *M* 447.5.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(4-карбоксифенил)амин (IVп). Выход 88%, т. пл. 267-268°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2200-3650 OH_{карбокс.}; 3080, 3068, 3040, 3006 CH_{аром.}; 2940, 2911, 2851 CH_{алиф.}; 1745, 1686 C=O; 1635 C=N; 1600, 1582, 1512 C=C_{аром.}; 1480, 1451 CH₂; 1291, 1263, 1215, 1195, 1179, 1162, 1114, 1102, 1050, 1040 CO; 872, 849, 822, 812, 770, 756, 734, 700, 678 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (23000), 220 (20000), 280 (22000), 295 (22000), 314 (15000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.45 т (3H, Me), 1.66-2.30 м (15H, Ad), 4.14 к (2H, CH₂), 6.42-8.08 м (7H, CH_{аром.}), 8.56 с (1H, CH=N), 9.96 с (1H, COOH). Найдено, %: C 72.73; H 6.60; N 3.04. *M* 446.1. C₂₇H₂₉NO₅. Вычислено, %: C 72.46; H 6.53; N 3.13. *M* 447.5.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(4-этоксикарбонилфенил)амин (IVр). Выход 87%, т. пл. 112-113°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3084, 3072, 3040, 3020 CH_{аром.}; 2944, 2905, 2854 CH_{алиф.}; 1744, 1716 C=O; 1631 C=N; 1600, 1585, 1514 C=C_{аром.}; 1477, 1452 CH₂; 1274, 1218, 1193, 1188, 1164, 1114, 1100, 1054, 1041 CO; 866, 853, 838, 816, 804, 772, 760, 732, 699, 681 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (22000), 221 (19000), 280 (22000), 292 (21000), 314 (14000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.15-1.58 м (6H, 2Me), 1.66-2.30 м (15H, Ad), 4.10-4.64 к (4H, 2CH₂), 7.08-8.16 м (7H, CH_{аром.}), 8.41 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 73.54; H 7.13; N 2.63. *M* 475.3. C₂₉H₃₃NO₅. Вычислено, %: C 73.24; H 6.99; N 2.95. *M* 475.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(4-бутоксикарбонилфенил)амин (IVс). Выход 89%, т. пл. 88-89°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3082, 3062, 3040, 3008 CH_{аром.}; 2956, 2940, 2907, 2852 CH_{алиф.}; 1752, 1715 C=O; 1631 C=N; 1601, 1587, 1513 C=C_{аром.}; 1464, 1452 CH₂; 12754, 12167, 1193, 1180, 11580, 1116, 1102, 1042 CO; 872, 846, 823, 770, 741, 730, 702, 675 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (23000), 224 (20000), 280 (21000), 294 (21000), 315 (15000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.90-1.62 т (6H, 2Me), 1.18-2.30 м [19H, (CH₂)₂ и Ad], 3.95-4.60 к (4H, 2CH₂O), 7.04-8.18 м (7H, CH_{аром.}),

8.38 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 74.23; H 7.50; N 2.44. *M* 492.0. C₃₁H₃₇NO₅. Вычислено, %: C 73.93; H 7.41; N 2.78. *M* 503.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(1-нафтил)амин (IVт). Выход 85%, т. пл. 108-109°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3088, 3065, 3051, 3003 CH_{аром.}; 2914, 2899, 2851 CH_{алиф.}; 1747 C=O; 1626 C=N; 1598, 1589, 1572, 1504 C=C_{аром.}; 1474, 1452 CH₂; 1277, 1264, 1216, 1197, 1173, 1161, 1116, 1103, 1050, 1041 CO; 876, 840, 822, 812, 803, 789, 779, 771, 740, 678 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 209 (27000), 232 (27000), 260 (10000), 290 (6000), 311 (6000), 344 (6000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.42 т (3H, Me), 1.70-2.42 м (15H, Ad), 4.14 к (2H, CH₂), 6.96-8.44 м (10H, CH_{аром.}), 8.52 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 79.78; H 7.00; N 2.65. *M* 441.8. C₃₀H₃₁NO₃. Вычислено, %: C 79.44; H 6.89; N 3.09. *M* 453.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(2-нафтил)амин (IVу). Выход 88%, т. пл. 133-134°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3050, 3030 CH_{аром.}; 2032, 2904, 2951 CH_{алиф.}; 1751 C=O; 1624 C=N; 1598, 1579, 1506 C=C_{аром.}; 1475, 1452 CH₂; 1288, 1261, 1248, 1214, 1196, 1171, 1154, 1116, 1102, 1041 CO; 884, 860, 828, 808, 749, 730, 678 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 223 (27000), 272 (18000), 324 (12000), 355 (8000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.45 т (3H, Me), 1.64-2.42 м (15H, Ad), 4.14 к (2H, CH₂), 6.90-8.46 м (10H, CH_{аром.}), 8.51 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 79.81; H 7.09; N 2.78. *M* 444.5. C₃₀H₃₁NO₃. Вычислено, %: C 79.44; H 6.89; N 3.09. *M* 453.6.

(E)-4-(1-Адамантанметаноилокси)-3-этоксibenзилиден(1-бром-2-нафтил)амин (IVф). Выход 91%, т. пл. 101-102°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3092, 3064, 3040, 3003 CH_{аром.}; 2932, 2904, 2851 CH_{алиф.}; 1743 C=O; 1628 C=N; 1619, 1601, 1583, 1511 C=C_{аром.}; 1477, 1448 CH₂; 1290, 1258, 1218, 1199, 1168, 1116, 1103, 1051, 1040 CO; 870, 858, 840, 799, 762, 740, 732, 678 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (24000), 230 (44000), 245 (25000), 270 (25000), 310 (11000), 332 (10000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.45 т (3H, Me), 1.65-2.42 м (15H, Ad), 4.14 к (2H, CH₂), 7.05-8.40 м (9H, CH_{аром.}), 8.50 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 67.52; H 5.63; Br 15.03; N 2.28. *M* 499.3. C₂₉H₂₈BrNO₃. Вычислено, %: C 67.18; H 5.44; Br 15.41; N 2.70. *M* 518.

1-Адамантанметаноилокси-4-(9,9-R-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин- 12-ил)-2-метоксифенилы (Va, б).

Методика (А). Смесь 0.005 моль соответствующего азометина (Шу), 0.005моль diketона в 20 мл этанола кипятили 30 мин. Выпавший при охлаждении осадок продукта (Va, б) дважды обрабатывали эфиром на фильтре для удаления непрореагировавших исходных реагентов, сушили в вакууме. Полученные акридоны (Va, б) являются чистыми и не нуждаются в дополнительной перекристаллизации.

Методика (Б). Смесь 0.005 моль соответствующего альдегида (Ia), 0.005 моль 2-нафтиламина (Пу), 0.005моль diketона в 20 мл этанола кипятили 10-15 мин. Выпавший при охлаждении осадок продукта (Va, б) дважды обрабатывали

эфиром на фильтре для удаления непрореагировавших исходных реагентов, сушили в вакууме. Полученные акридоны (Va, б) являются чистыми и не нуждаются в дополнительной перекристаллизации.

1-Адамантанметаноилокси-4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-метоксифенил (Va). Выход 70% (по методу А) и 78% (по методу Б), т. пл. 346-348°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3440 NH, 3065 CH_{аром.}, 2960 CH_{алиф.}, 1730 C=O, 1570, 1520, 1400, 1270 CO, 1050, 830, 750 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (29000), 234 (34000), 269 (10000), 281 (14000), 290 (14000), 325 (3000), 340 (12000), 370 (8000). Спектр ЯМР ¹H, δ (относительно сигнала ДМСО-*d*₆, δ_{H} 2.50 м.д.), м.д.: 1.70 уш. с (6H, 3CH₂ Ad), 1.95 уш. с (6H, 3CH₂ Ad), 2.00 м (2H, C⁸H₂), 2.05 уш. с (3H, 3CH Ad), 2.30 м (2H, C⁹H₂), 2.60 м (2H, C¹⁰H₂), 3.70 с (3H, OMe), 5.90 с (1H, C¹²H), 6.50 д (1H, C^{2'}H, *J* 9 Гц), 6.60 д (1H, C^{3'}H, *J* 9 Гц), 7.20 с (1H, C^{6'}H), 7.28 д (1H, C^{5'}H, *J* 9 Гц), 7.30 т (1H, C²H, *J* 9 Гц), 7.38 т (1H, C³H, *J* 9 Гц), 7.66 д (1H, C⁶H, *J* 9 Гц), 7.72 д (1H, C⁴H, *J* 9 Гц), 7.90 д (1H, C⁷H, *J* 9 Гц), 9.45 с (1H, NH). Найдено, %: C 78.52; H 6.43; N 2.40. C₃₅H₃₅NO₄. Вычислено, %: C 78.77; H 6.61; N 2.62.

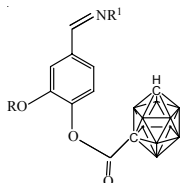
1-Адамантанметаноилокси-4-(9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-метоксифенил (Vб). Выход 75% (по методу А) и 84% (по методу Б), т. пл. 346-348°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3445 NH; 3070 CH_{аром.}; 2950 CH_{алиф.}; 1740 C=O; 1565, 1520, 1410, 1280 CO; 1030, 850, 720 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 218 (30000), 233 (35000), 270 (10000), 281 (15000), 290 (16000), 326 (3000), 340 (14000), 370 (8000). Спектр ЯМР ¹H, δ (относительно сигнала ДМСО-*d*₆, δ_{H} 2.50 м.д.), м.д.: 0.95 с (3H, C⁹Me), 1.10 с (3H, C⁹Me), 1.75 уш. с (6H, 3CH₂ Ad), 1.95 уш. с (6H, 3CH₂ Ad), 2.05 уш. с (3H, 3CH Ad), 2.15 с (2H, C⁸H₂), 2.30 м (2H, C¹⁰H₂), 3.70 с (3H, OMe), 5.85 с (1H, C¹²H), 6.50 д (1H, C^{2'}H, *J* 9 Гц), 6.60 д (1H, C^{3'}H, *J* 9 Гц), 7.15 с (1H, C^{6'}H), 7.25 д (1H, C^{5'}H, *J* 9 Гц), 7.30 т (1H, C²H, *J* 9 Гц), 7.38 т (1H, C³H, *J* 9 Гц), 7.68 д (1H, C⁶H, *J* 9 Гц), 7.73 д (1H, C⁴H, *J* 9 Гц), 7.92 д (1H, C⁷H, *J* 9 Гц), 9.35 с (1H, NH). Найдено, %: C 79.41; H 6.83; N 2.60. C₃₇H₃₉NO₄. Вычислено, %: C 79.12; H 7.00; N 2.49.

Более подробно материалы Главы 3.29. изложены в работе [24].

3.30. Азометины – производные *m*-карборан-*C*-метаноатов ванилина и ваниляля

Производные карборановых полиэдрических кластерных систем представляют интерес для фармакокинетических исследований в области бор-нейтронозахватной терапии опухолевых заболеваний, радионуклидной диагностики и терапии [35, 36, 91-94, 102]. Нами разработан препаративный метод синтеза ранее неизвестных *m*-карборансодержащих азометинов конденсацией сложных эфиров *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты ванилина или ваниляля (Ia,б) с первичными алифатическими, циклоалифатическими или

ароматическими аминами (II) в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя. Нами получены *м*-карборансодержащие азометины (основания Шиффа) (IIIа-р, IVа-р) с препаративными выходами 82-91%. Реакция завершалась за 0.5 ч, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп.



III, R = Me; IV, R = Et; III, IV, R¹ = Me(CH₂)₁₅ (а), Me(CH₂)₁₇ (б), *цикло*-C₆H₁₁ (в), 1-AdCHMe (г), C₆H₅ (д), 4-BrC₆H₄ (е), 4-MeC(O)C₆H₄ (ж), 4-EtC(O)C₆H₄ (з), 3-NO₂CC₆H₄ (и), 4-NO₂CC₆H₄ (к), 4-EtO₂CC₆H₄ (л), 4-BuO₂CC₆H₄ (м), 4-C₆H₅C₆H₄ (н), 1-C₁₀H₇ (о), 2-C₁₀H₇ (п), 1-Br-2-C₁₀H₆ (р).

Строение синтезированных *м*-карборансодержащих азометинов (IIIа-р, IVа-р) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим или алкалиметрическим определением молекулярной массы (Таблица 38.), спектров ЯМР ¹H, ИК и УФ спектров. Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, полученные нами азометины являются индивидуальными *E*-изомерами [200], чистота этих соединений составляет 97±1%.

Таблица 38.

Свойства *м*-карборансодержащих азометинов (IIIа-р, IVа-р).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			
			С	Н	В	N
IIIа	89	39-40	59.62	9.51	19.60	2.41
IIIб	82	38-39	60.87	9.88	18.47	2.15
IIIв	90	108-109	50.75	7.37	26.55	3.19
IIIг	87	163-164	57.42	7.79	22.06	2.64
IIIд	88	58-59	51.53	6.01	26.98	3.40
IIIе ^а	88	105-106	43.04	4.86	22.25	2.71
IIIж	86	48-49	52.13	5.85	24.26	2.98
IIIз	89	66-67	53.22	6.15	23.57	2.87
IIIи	86	186-187	49.19	5.38	24.22	2.88
IIIк	85	189-190	49.08	5.30	24.31	3.04
IIIл	90	87-88	51.25	5.93	22.87	2.85
IIIм	87	72-73	53.41	6.38	21.60	2.58
IIIн	91	174-175	58.54	5.88	22.53	2.76
IIIо	87	169-170	56.51	5.75	23.92	2.93
IIIп	89	106-107	56.58	5.72	24.02	2.95

IIIp ^б	86	153-154	48.15	4.58	20.33	2.50
IVa	87	30-31	60.24	10.10	19.08	2.35
IVб	84	28-29	61.50	9.91	18.07	2.27
IVв	86	35-36	51.93	7.56	25.62	3.30
IVг	86	46-47	58.14	8.03	21.55	2.63
IVд	84	91-92	52.66	6.20	26.19	3.09
IVe ^в	85	133-134	44.31	5.07	21.88	2.56
IVж	84	37-38	53.15	6.12	23.46	2.93
IVз	84	56-57	54.20	6.34	23.00	2.85
IVи	84	79-80	50.37	5.61	23.45	2.84
IVк	88	172-173	50.45	5.64	23.50	2.91
IVл	84	45-46	52.42	6.11	22.08	2.70
IVм	85	43-44	54.23	6.67	21.01	2.49
IVн	89	165-166	59.36	6.05	21.97	2.50
IVо	91	151-152	57.45	6.02	23.10	2.76
IVп	86	97-98	57.64	6.05	23.15	2.80
IVp ^г	86	176-177	49.17	4.99	19.82	2.37

Продолжение таблицы 38.

№	Формула	Вычислено, %				M	
		С	Н	В	N	найдено	вычисл.
IIIa	C ₂₇ H ₅₁ B ₁₀ NO ₃	59.41	9.42	19.81	2.57	532.6	545.8
IIIб	C ₂₉ H ₅₅ B ₁₀ NO ₃	60.70	9.66	18.84	2.44	560.1	573.9
IIIв	C ₁₇ H ₂₉ B ₁₀ NO ₃	50.60	7.24	26.79	3.47	392.8	403.5
IIIг	C ₂₃ H ₃₇ B ₁₀ NO ₃	57.12	7.71	22.35	2.90	463.4	483.7
IIIд	C ₁₇ H ₂₃ B ₁₀ NO ₃	51.37	5.83	27.20	3.52	384.2	397.5
IIIe ^а	C ₁₇ H ₂₂ B ₁₀ BrNO ₃	42.86	4.65	22.69	2.94	455.5	476.4
IIIж	C ₁₉ H ₂₅ B ₁₀ NO ₄	51.92	5.73	24.60	3.19	429.5	439.5
IIIз	C ₂₀ H ₂₇ B ₁₀ NO ₄	52.96	6.00	23.84	3.09	437.0	453.6
IIIи	C ₁₈ H ₂₃ B ₁₀ NO ₅	48.97	5.25	24.49	3.17	439.6	441.5
IIIк	C ₁₈ H ₂₃ B ₁₀ NO ₅	48.97	5.25	24.49	3.17	440.1	441.5
IIIл	C ₂₀ H ₂₇ B ₁₀ NO ₅	51.16	5.80	23.04	2.98	443.7	469.6
IIIм	C ₂₂ H ₃₁ B ₁₀ NO ₅	53.10	6.28	21.73	2.81	480.3	497.6
IIIн	C ₂₃ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	58.33	5.75	22.83	2.96	461.8	473.6
IIIо	C ₂₁ H ₂₅ B ₁₀ NO ₃	56.36	5.63	24.16	3.13	438.9	447.5
IIIп	C ₂₁ H ₂₅ B ₁₀ NO ₃	56.36	5.63	24.16	3.13	439.3	447.5
IIIp ^б	C ₂₁ H ₂₄ B ₁₀ BrNO ₃	47.91	4.59	20.54	2.66	508.5	526.4
IVa	C ₂₈ H ₅₃ B ₁₀ NO ₃	60.07	9.54	19.31	2.50	547.2	559.8
IVб	C ₃₀ H ₅₇ B ₁₀ NO ₃	61.29	9.77	18.39	2.38	568.4	587.9

IV _В	C ₁₈ H ₃₁ B ₁₀ NO ₃	51.78	7.48	25.89	3.35	404.6	417.6
IV _Г	C ₂₄ H ₃₉ B ₁₀ NO ₃	57.92	7.90	21.72	2.81	480.6	497.7
IV _Д	C ₁₈ H ₂₅ B ₁₀ NO ₃	52.54	6.12	26.27	3.40	392.1	411.5
IV _Е ^б	C ₁₈ H ₂₄ B ₁₀ BrNO ₃	44.09	4.93	22.05	2.86	477.3	490.4
IV _Ж	C ₂₀ H ₂₇ B ₁₀ NO ₄	52.96	6.00	23.84	3.09	438.8	453.6
IV _З	C ₂₁ H ₂₉ B ₁₀ NO ₄	53.94	6.25	23.12	3.00	447.6	467.6
IV _И	C ₁₉ H ₂₅ B ₁₀ NO ₅	50.10	5.53	23.73	3.07	454.9	455.5
IV _К	C ₁₉ H ₂₅ B ₁₀ NO ₅	50.10	5.53	23.73	3.07	454.2	455.5
IV _Л	C ₂₁ H ₂₉ B ₁₀ NO ₅	52.16	6.04	22.36	2.90	464.7	483.6
IV _М	C ₂₃ H ₃₃ B ₁₀ NO ₅	53.99	6.50	21.13	2.74	488.7	511.6
IV _Н	C ₂₄ H ₂₉ B ₁₀ NO ₃	59.12	5.99	22.17	2.87	460.8	487.6
IV _О	C ₂₂ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	57.25	5.90	23.42	3.03	452.3	461.6
IV _П	C ₂₂ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	57.25	5.90	23.42	3.03	451.9	461.6
IV _Р ^г	C ₂₂ H ₂₆ B ₁₀ BrNO ₃	48.89	4.85	20.00	2.59	528.5	540.5

Примечание. а) Найдено Br, %: 16.51. Вычислено Br, %: 16.77; б) Найдено Br, %: 14.83. Вычислено Br, %: 15.18; в) Найдено Br, %: 16.07. Вычислено Br, %: 16.29; г) Найдено Br, %: 14.50. Вычислено Br, %: 14.78.

В ИК спектрах азометинов (IIIa-р, IVa-р) присутствуют полосы поглощения связей C-H_{Ar} в области 3100-3000, 830-700; C-H_{Карб.} – 3064-3062; C-H_{Alk} – 3000-2800; B-H – 2680-2500; C=O – 1767-1760; C=N – 1630-1620; C-C_{аром.} – 1600-1315; C-O – 1280-1030 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (IIIж-м, IVж-м) присутствует дополнительная полоса поглощения C=O в области 1670-1690 см⁻¹.

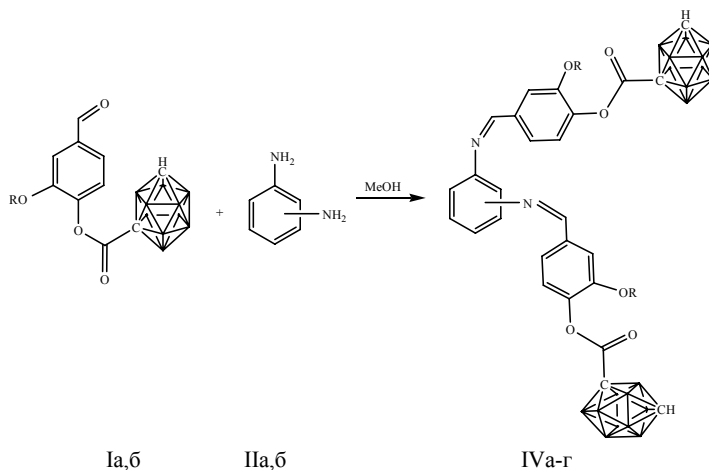
В УФ спектрах соединений (IIIa-р, IVa-р) присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lgε)]: 209 (4.15), 220 (4.11), 254 (3.95), 300 (3.60), обусловленные (Е)-3-алкокси-4-(м-карборан-С-метаноилокси) фенилметиленаминовыми фрагментами.

В спектрах ЯМР ¹H азометинов (IIIa-р) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-3.96 м.д., в спектрах соединений (IVa-р) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.40-1.70 м.д. (Me) и квартета – 4.00-4.40 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов азометинов (IIIa-р, IVa-р) располагаются в области 7.00-7.50 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглетов при 8.40-8.60 м.д., что характерно для Е-изомеров азометинов [200].

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ¹H азометинов (IIIa-р, IVa-р) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов (NR¹) и (BH) [246].

Более подробно материалы подглавы 3.30. изложены в работах [44, 46, 91, 92].

3.31. Азометины - 1,3- и 1,4-бис[3-метокси- и 3-этокси-4-(*m*-карборан-*C*-метаноилокси)-фенилметиле]фенилендиамины



I, R = Me (а), Et (б); II, 1,3-С₆Н₄ (а), 1,4-С₆Н₄ (б); III, IV, 1,3-С₆Н₄, Me (а), Et (б); 1,4-С₆Н₄, Me (в), Et (г).

Был разработан препаративный метод синтеза ранее неизвестных двуюдерных *m*-карборансодержащих азометинов конденсацией сложных эфиров *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты ванилина и ваниляля (Ia, б) с 1,3- и 1,4-фенилендиаминами (IIa, б) в абсолютном метаноле при температуре кипения растворителя. Были получены двуюдерные *m*-карборансодержащие азометины (основания Шиффа) (IIIa-г) с препаративным выходом 76-88%. Реакция завершалась за 0.5 ч, протекала в мягких условиях, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп.

Строение синтезированных двуюдерных *m*-карборансодержащих соединений (IIIa-г) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 39), спектров ИК и ЯМР ¹H. Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, чистота полученных соединений составляет 95±1%.

Таблица 39.

Свойства двуюдерных *m*-карборансодержащих азометинов (IIIa-г).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			
			С	Н	В	N
IIIa	82	177-178	47.31	5.76	29.87	3.64
IIIб	76	164-165	48.58	6.09	28.80	3.51
IIIв	88	133-134	47.20	5.84	29.90	3.58
IIIг	86	150-151	48.62	6.12	28.77	3.45

Продолжение таблицы 39.

№	Формула	Вычислено, %				М	
		С	Н	В	N	найдено	вычисл.
IIIa	C ₂₈ H ₄₀ B ₂₀ N ₂ O ₆	46.91	5.62	30.16	3.91	684.7	716.9
IIIб	C ₃₀ H ₄₄ B ₂₀ N ₂ O ₆	48.37	5.95	29.03	3.76	722.5	744.9
IIIв	C ₂₈ H ₄₀ B ₂₀ N ₂ O ₆	46.91	5.62	30.16	3.91	680.4	716.9
IIIг	C ₃₀ H ₄₄ B ₂₀ N ₂ O ₆	48.37	5.95	29.03	3.76	719.1	744.9

В ИК спектрах соединений (IIIa-г, IVa-г) присутствуют полосы поглощения связей C-H_{Ar} в области 3100-3000, 800-700; C-H_{Карб.} - 3065-3062; C-H_{Alk} - 3000-2800; B-H - 2680-2500; C=O - 1769-1756; C-C_{Аром.} - 1606-1392; C-O - 1282-1041 см⁻¹. В ИК спектрах азометинов (IIIa-г) присутствует характеристическая полоса поглощения C=N в области 1627-1624 см⁻¹, исчезающая в аминах (IVa-г). В ИК спектрах аминов (IVa-г) появляется характеристическая полоса поглощения N-H в области 3406-3390 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H соединений (IIIa, в) сигналы протонов MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.74-3.95 м.д., в спектрах соединений (IIIб, г) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.20-1.80 м.д. (Me) и квартета - 3.80-4.45 м.д. (CH₂). Сигналы C-H_{Карб.} в соединениях (IIIa-г) проявляются в виде уширенного синглета – 3.00-3.05 м.д. Сигналы ароматических протонов в соединениях (IIIa-г) расположены в диапазоне 6.80-8.00 м.д. Протоны азометиновой группы (HC=N) соединений (IIIa-г) проявляются в виде синглета при 8.45-8.50 м.д., что характерно для *E*-изомеров [200].

1,3- и 1,4-бис[3-Метокси- и этокси-4-(*m*-карборан-С-метаноилокси)фенилметиле]фенилендиамин (IIIa-г).

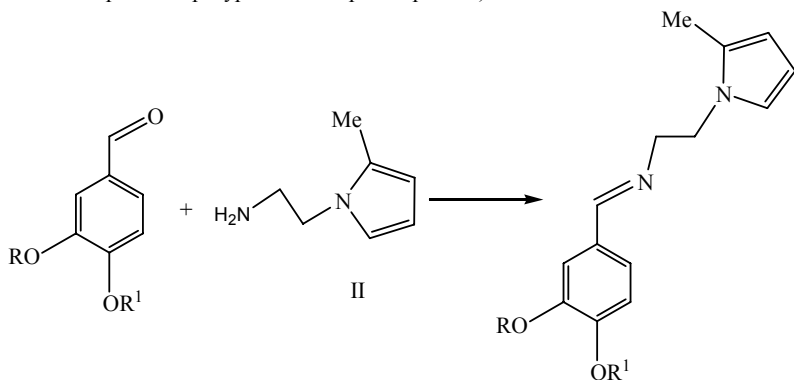
Раствор 10 ммоль сложного эфира *m*-карборан-С-карбоновой кислоты (Ia, б) и 5 ммоль 1,3- или 1,4-фенилендиамина (IIa, б) в 50 мл абсолютного метанола кипятили 0.5 ч. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 5°C. Образовавшиеся кристаллы соединений (IIIa-г) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе.

Более подробно материалы подглавы 3.31. изложены в работах [47, 93].

3.32. Азометины на основе сложных эфиров ванилина и ваниляля, содержащие пиррольные и карборановые фрагменты

Осуществлен синтез функционально замещенных ароматических азометин, содержащих пиррольные (IIIa-г,е) и карборановые (IIIд,з, VIб-д,з,и) фрагменты, путем конденсации функционально замещенных бензальдегидов

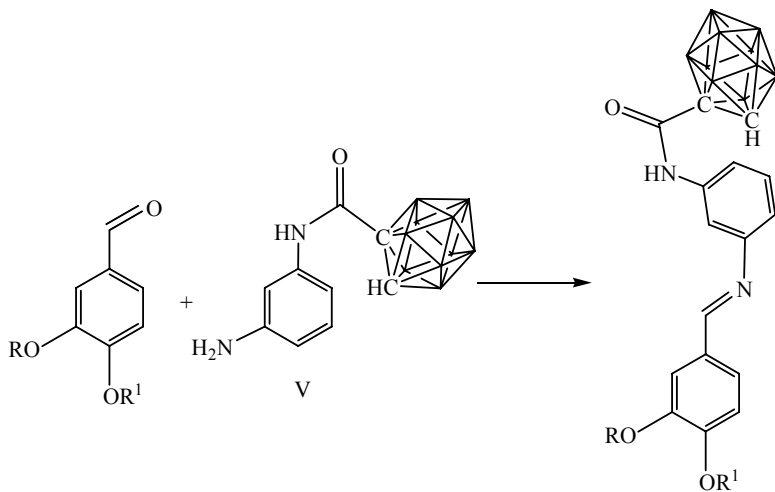
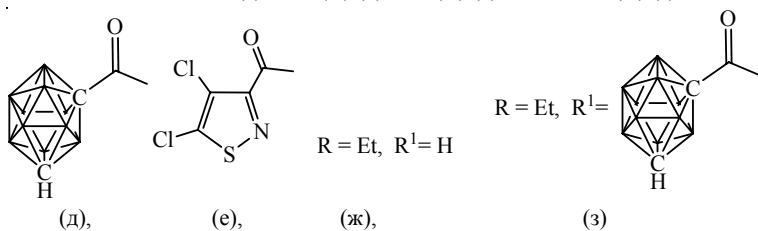
ванилинового ряда (Ia-и) с 1-(2-аминоэтил)-2-метилпирролом (II) и 3-аминофениламидом *o*-карборан-С-карбоновой кислоты (V) (в абсолютном метаноле при температуре кипения растворителя).



Ia-3

IIIa-3

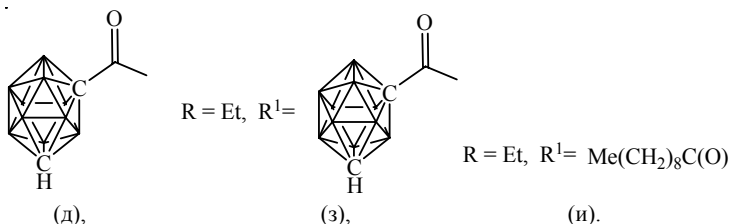
R = Me, R¹ = H (a), MeC(O) (б), PhC(O) (в), 4-BrC₆H₄C(O) (г),



Iб-д,з,и

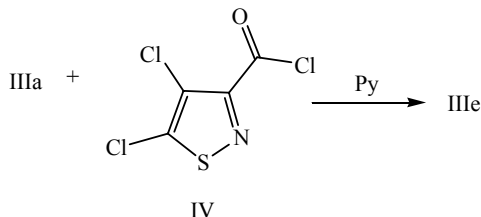
VIб-д,з,и

R = Me, R¹ = MeC(O) (б), PhC(O) (в), 4-BrC₆H₄C(O) (г),



Ароматические азометины (основания Шиффа) (IIIа-з, VIб-д,з,и), в том числе содержащие два изомерных (*орто*- и *мета*-) карборановых кластера в одной молекуле (VIд,з) были получены с препаративными выходами 75-85%. Реакция завершалась за 10-15 мин, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп. Попытки получения по этой методике производного 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (IIIе) оказались мало эффективными. Реакция проходила с сильным осмолением, по-видимому, за счет замещения атомов хлора изотиазольного остатка, что снижало селективность взаимодействия и соединение (IIIе) было выделено с выходом ~7%.

При этерификации содержащего фенольную группу азометина (IIIа) хлорангидридом 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (IV) в присутствии пиридина выход соединения (IIIе) составлял 50%.



Состав и строение соединений (IIIа-з, VIб-д,з,и) подтвержден данными элементного анализа, спектров ИК и ЯМР ^1H . Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H , чистота полученных соединений составляет $94 \pm 1\%$. На основании сравнения спектров ЯМР ^1H азометинных (IIIа-з, VIа-е) со спектрами родственных соединений, им приписана *E*-конфигурация. Соединения (IIIа-з, VIа-е) представляют интерес для изучения их биологической активности [264-268].

Функционально замещенные ароматические азометины (IIIа-д, з, VIб-д,з,и). Общая методика. Раствор 5 ммоль ароматического альдегида (I) и 5 ммоль амина (II) или (V) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 15 мин. Горячую реакционную смесь фильтровали, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 5°C . Азометины (IIIа-д, з, VIб-д,з,и) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали метанолом и сушили на воздухе.

(*E*)-N-(4-Гидроксиз-3-метоксибензилиден)-2-(2-метил-1-пирролил)-этанамин (IIIа). Выход 78%, т.пл. $184-185^\circ\text{C}$ (метанол). ИК спектр, cm^{-1} : 3287

(ОН); 3070, 3043, 3004 (C-H_{аром.}); 2947, 2922, 2853 (C-H_{алиф.}); 1610 (C=N); 1596, 1519, 1469 (C=C_{аром.}); 1279, 1247, 1162, 1032 (C-O); 878, 822, 780, 758, 742 (C-H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.23 с (3H, Me), 3.30-3.95 м [4H, (CH₂)₂], 3.85 с (3H, MeO), 4.97 с, 5.50 м, 5.80 м (3H, 3CH_{пиррол.}), 6.60 уш.с (1H, OH), 6.88 с (2H_{аром.}), 6.99 с (1H_{аром.}), 7.26 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 70.08; H 7.19; N 10.59. C₁₅H₁₈N₂O₂. Вычислено, %: C 69.75; H 7.02; N 10.84.

(E)-N-4-(Ацетилокси-3-метоксибензилиден)-2-(2-метил-1-пирролил)этанамин (IIIб). Выход 85%, т.пл. 45-46°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3098, 3054, 3003 (C-H_{аром.}); 2958, 2935, 2838 (C-H_{алиф.}); 1763 (C=O); 1610 (C=N); 1605, 1509, 1464, 1450 (C=C_{аром.}); 1271, 1216, 1196, 1154, 1119, 1033 (C-O); 902, 860, 833, 738, 702 (C-H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.24 с (3H, Me), 2.34 с (3H, MeCO₂), 3.30-3.90 м [4H, (CH₂)₂], 3.89 с (3H, MeO), 4.97 с, 5.50 м, 5.80 м (3H, 3CH_{пиррол.}), 6.89 с (2H_{аром.}), 6.99 с (1H_{аром.}), 7.29 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 68.23; H 6.78; N 9.04. M 288.5. C₁₇H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: C 67.98; H 6.71; N 9.33. M 300.4.

(E)-N-4-(Бензоилокси-3-метоксибензилиден)-2-(2-метил-1-пирролил)этанамин (IIIв). Выход 84%, т.пл. 60-61°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3097, 3061, 3003 (C-H_{аром.}); 2957, 2934, 2838 (C-H_{алиф.}); 1736 (C=O); 1610 (C=N); 1604, 1510, 1462, 1451 (C=C_{аром.}); 1269, 1200, 1154, 1120, 1062, 1024 (C-O); 871, 860, 815, 747, 709 (C-H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.25 с (3H, Me), 3.30-3.90 м [4H, (CH₂)₂], 3.90 с (3H, MeO), 4.98 с, 5.50 м, 5.82 м (3H, 3CH_{пиррол.}), 7.05-8.16 м (8H, CH_{аром.}), 7.31 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 73.25; H 6.19; N 7.44. M 350.3. C₂₂H₂₂N₂O₃. Вычислено, %: C 72.91; H 6.12; N 7.73. M 362.4.

(E)-N-4-[(4-Бромбензоилокси)-3-метоксибензилиден]-2-(2-метил-1-пирролил)этанамин (IIIг). Выход 82%, т.пл. 51-52°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3089, 3069, 3034, 3003 (C-H_{аром.}); 2950, 2930, 2875, 2852 (C-H_{алиф.}); 1739 (C=O); 1610 (C=N); 1605, 1589, 1508, 1483, 1463 (C=C_{аром.}); 1262, 1199, 1154, 1120, 1070, 1010 (C-O); 871, 846, 770, 749, 720 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.25 с (3H, Me), 3.30-3.90 м [4H, (CH₂)₂], 3.91 с (3H, MeO), 4.98 с, 5.50 м, 5.83 м (3H, 3CH_{пиррол.}), 7.00-8.25 м (7H, CH_{аром.}), 7.32 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 60.08; H 4.86; Br 17.75; N 6.04. M 425.9. C₂₂H₂₁BrN₂O₃. Вычислено, %: C 59.87; H 4.80; Br 18.11; N 6.35. M 441.3.

(E)-N-4-(4-Карборан-С-метаноилокси)-3-метоксибензилиден]-2-(2-метил-1-пирролил)этанамин (IIIд). Выход 75%, т.пл. 52-53°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3099, 3070, 3034, 3003 (C-H_{аром.}) и (C-H_{карб.}); 2959, 2936, 2920, 2875, 2845, (C-H_{алиф.}); 2606 (B-H); 1749 (C=O); 1637 (C=N); 1609, 1511, 1463, 1454, 1440 (C=C_{аром.}); 1274, 1260, 1196, 1155, 1120, 1065, 1033, (C-O); 860, 835, 815, 780, 760, 750, 728, 625 (C-H_{аром.} и CH_{карб.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.23 с (3H, Me), 2.90-3.90 м [5H, (CH₂)₂ и CH_{карб.}], 3.86 с (3H, MeO), 5.09 с, 5.45 м, 5.82 м (3H, 3CH_{пиррол.}), 6.82-7.00 м (3H, CH_{аром.}), 7.30 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 50.87; H 6.64; B 24.83; N 6.25. C₁₈H₂₈B₁₀N₂O₃. Вычислено, %: C 50.45; H 6.59; B 25.23; N 6.54.

(E)-N-(4-Гидрокси-3-этоксibenзилиден)-2-(2-метил-1-пирролил)этанамин (IIIж). Выход 75%, т.пл. 182-183°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3274 (ОН); 3095, 3055, 3030, 3003 (C-H_{аром.}); 2983, 2968, 2945, 2923, 2873 (C-H_{алиф.}); 1610 (C=N); 1597, 1531, 1473, 1449 (C=C_{аром.}); 1271, 1234, 1166, 1138, 1048 (C-O); 860, 845, 825, 809, 780, 738, (C-H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.42 т (3H, Me), 2.23 с (3H, Me), 3.10-3.95 м [4H, (CH₂)₂], 4.08 к (2H, CH₂), 4.98 с, 5.48 м, 5.82 м (3H, 3CH_{пиррол.}), 6.62 уш.с (1H, OH), 6.89 с (2H_{аром.}), 6.96 с (1H_{аром.}), 7.26 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 70.93; H 7.56; N 9.87. C₁₆H₂₀N₂O₂. Вычислено, %: C 70.56; H 7.40; N 10.29.

(E)-N-[4-(м-Карборан-С-метаноилокси)-3-этоксibenзилиден]-2-(2-метил-1-пирролил)этанамин (IIIз). Выход 77%, т.пл. 58-59°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3100, 3064, 3032, 3002 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}); 2981, 2970, 2945, 2934, 2900, 2874 (C-H_{алиф.}); 2608 (B-H); 1748 (C=O); 1610 (C=N); 1599, 1508, 1449, 1452 (C=C_{аром.}); 1271, 1193, 1166, 1120, 1047 (C-O); 859, 838, 820, 806, 785, 760, 752, 737, 627 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.44 т (3H, Me), 2.23 с (3H, Me), 2.90-3.90 м [5H, (CH₂)₂ и CH_{карб.}], 4.08 к (2H, CH₂), 5.09 с, 5.45 м, 5.82 м (3H, 3CH_{пиррол.}), 6.82-7.04 м (3H, CH_{аром.}), 7.30 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 51.93; H 6.85; B 24.05; N 6.20. C₁₉H₃₀B₁₀N₂O₃. Вычислено, %: C 51.56; H 6.83; B 24.43; N 6.33.

N-{3-[(E)-(4-Ацетокси-3-метоксibenзилиден)амино]фенил}-о-карборан-С-карбоксаимид (VIб). Выход 81%, т.разл. >320°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3090, 3070, 3060, 3008 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}); 2967, 2933, 2885, 2853 (C-H_{алиф.}); 2526 (B-H); 1763 (C=O); 1629 (C=N); 1601, 1506, 1464, 1417 (C=C_{аром.}); 1271, 1196, 1153, 1119, 1031 (C-O); 904, 860, 840, 777, 750, 740, 675, 665, 620, 604 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.35 с (3H, MeCO₂), 3.86 с (3H, MeO), 4.06 уш.с (1H, CH_{карб.}), 6.80-7.50 м (8H, CH_{аром.} и NH), 8.47 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 50.86; H 6.02; B 23.38; N 5.84. C₁₉H₂₆B₁₀N₂O₄. Вычислено, %: C 50.51; H 5.77; B 23.79; N 6.16.

N-{3-[(E)-(4-Бензоилокси-3-метоксibenзилиден)амино]фенил}-о-карборан-С-карбоксаимид (VIв). Выход 80%, т.пл. 205-206°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3090, 3070, 3040, 3008 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}); 2968, 2934, 2920, 2870, 2855 (C-H_{алиф.}); 2527 (B-H); 1741 (C=O); 1628 (C=N); 1601, 1590, 1507, 1463, 1452 (C=C_{аром.}); 1260, 1202, 1177, 1153, 1120, 1059, 1024 (C-O); 880, 800, 778, 740, 707, 682, 670, 622 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.86 с (3H, MeO), 4.06 уш.с (1H, CH_{карб.}), 6.70-8.50 м (14H, CH_{аром.}, CH=N и NH). Найдено, %: C 56.19; H 5.83; B 20.48; N 5.06. C₂₄H₂₈B₁₀N₂O₄. Вычислено, %: C 55.80; H 5.46; B 20.93; N 5.42.

N-{3-[(E)-(4-[4-Бромбензил]окси-3-метоксibenзилиден)амино]фенил}-о-карборан-С-карбоксаимид (VIг). Выход 81%, т.пл. 168-169°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3094, 3070, 3040, 3006 (C-H_{аром.} и CH_{карб.}); 2964, 2930, 2870, 2855 (C-H_{алиф.}); 2525 (B-H); 1739 (C=O); 1629 (C=N);

1601, 1589, 1506, 1484, 1463 (C=C_{аром.}); 1259, 1200, 1151, 1120, 1070, 1010 (C-O); 878, 845, 780, 748, 700, 682, 628 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.88 с (3H, MeO), 4.07 уш.с (1H, CH_{карб.}), 6.90-8.50 м (13H, CH_{аром.}, CH=N и NH). Найдено, %: C 48.88; H 4.50; B 17.65; Br 13.04; N 4.28. C₂₄H₂₇B₁₀BrN₂O₄. Вычислено, %: C 48.41; H 4.57; B 18.16; Br 13.42; N 4.70.

N-{3-[(E)-(4-[м-Карборан-С-метаноилокси]окси-3-метоксибензилиден)амино]фенил}-о-карборан-С-карбоксамида (VIд). Выход 76%, т.разл. >320°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3090, 3062, 3007 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}); 2959, 2933, 2876, 2853 (C-H_{алиф.}); 2607, 2533 (B-H); 1767 (C=O); 1626 (C=N); 1604, 1506, 1463, 1418 (C=C_{аром.}); 1248, 1196, 1152, 1120, 1096, 1032 (C-O); 860, 840, 790, 780, 750, 731, 719, 690 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.88с (3H, MeO), 3.03 уш.с (1H, CH_{м-карб.}), 4.07 уш.с (1H, CH_{о-карб.}), 6.80-7.50 м (8H, CH_{аром.} и NH), 8.48 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 41.67; H 6.10; B 36.95; N 4.38. C₂₀H₃₄B₂₀N₂O₄. Вычислено, %: C 41.22; H 5.88; B 37.11; N 4.81.

N-{3-[(E)-(4-[м-Карборан-С-метаноилокси]окси-3-этоксibenзилиден)амино]фенил}-о-карборан-С-карбоксамида (VIз). Выход 77%, т.пл. 224-225°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3090, 3065, 3004 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}); 2980, 2926, 2900, 2876, 2855 (C-H_{алиф.}); 2608, 2535 (B-H); 1766 (C=O); 1626 (C=N); 1604, 1505, 1464, 1420 (C=C_{аром.}); 1249, 1193, 1120, 1096, 1058, 1033 (C-O); 862, 840, 792, 780, 750, 731, 690 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.40 т (3H, Me), 3.03 уш.с (1H, CH_{м-карб.}), 4.07 уш.с и 4.08 к (1H и 2H, CH_{о-карб.} и CH₂), 6.85-7.50 м (8H, CH_{аром.} и NH), 8.48 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 42.85; H 6.23; B 35.79; N 4.30. C₂₁H₃₆B₂₀N₂O₄. Вычислено, %: C 42.27; H 6.08; B 36.23; N 4.69.

N-{3-[(E)-(3-Метокси-4-каприноксibenзилиден)амино]фенил}-о-карборан-С-карбоксамида (VIи). Выход 83%, т.пл. 115-116°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3090, 3070, 3062, 3007 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}); 2964, 2925, 2853 (C-H_{алиф.}); 2529 (B-H); 1763 (C=O); 1629 (C=N); 1601, 1590, 1506, 1464, 1417 (C=C_{аром.}); 1272, 1198, 1141, 1109, 1032 (C-O); 902, 868, 840, 778, 740, 725, 685, 665, 620 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.20-1.56 м [12H, (CH₂)₆], 1.84 м (2H, MeCH₂), 2.65 т [2H, CH₂C(O)], 3.86 с (3H, MeO), 4.06 уш.с (1H, CH_{карб.}), 6.85-7.50 м (8H, CH_{аром.} и NH), 8.47 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 57.75; H 7.62; B 18.69; N 4.70. C₂₇H₄₂B₁₀N₂O₄. Вычислено, %: C 57.22; H 7.47; B 19.08; N 4.94.

N-{3-[(E)-[4-(4,5-Дихлоризотиазол-3-метаноилокси)-3-метоксибензилиден]амино]фенил}-2-(2-метил-1-пирролил)этан[амин] (IIIе). Суспензию 2 ммоль соединения (IIIа), 2 ммоль хлорангидрида 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (IV) и 2 ммоль пиридина в 50 мл абсолютного бензола кипятили 48 ч в атмосфере аргона. Полученный раствор охлаждали, фильтровали от выпавшего осадка гидрохлорида пиридина, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Растворитель

удаляли. Продукт реакции очищали низкотемпературной кристаллизацией из метанола. Выход 50%, т.пл. 76-77°C (метанол). ИК спектр, см⁻¹: 3087, 3070, 3037, 3003 (C-H_{аром.}); 2960, 2923, 2875, 2855 (C-H_{алиф.}); 1754 (C=O); 1647, 1610 (C=N); 1605, 1509, 1465, 1428, 1394 (C=C_{аром.}); 1351 (C-C_{изотиазол}); 1273, 1189, 1162, 1120, 1070, 1032 (C-O); 895, 870, 840, 820, 775, 754, 742 (C-H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.24 с (3H, Me), 3.30-4.10 м [4H, (CH₂)₂], 3.89 с (3H, MeO), 4.98 с, 5.50 м, 5.80 м (3H_{пиррол.}), 6.80-7.15 м (3H, CH_{аром.}), 7.37 с (1H, CH=N). Найдено, %: C 52.41; H 4.10; Cl 15.70; N 9.22; S 7.01. M 419.4. C₁₉H₁₇Cl₂N₃O₃S. Вычислено, %: C 52.07; H 3.91; Cl 16.18; N 9.59; S 7.30. M 438.2.

3-Аминофениламид *o*-карборан-С-карбоновой кислоты (V). Раствор 5 ммоль хлорангидрида *o*-карборан-С-карбоновой кислоты (VII) в 10 мл абсолютного ТГФ прибавляли в течение 30 мин к раствору 15 ммоль 1,3-фенилендиамин и 10 ммоль пиридина в 20 мл ТГФ при интенсивном перемешивании при 20-23°C в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали 6 ч, выпавший осадок соединения (V) и гидрохлорида пиридина отфильтровывали, промывали ТГФ (2 x 5 мл) и метанолом (3 x 5 мл) для удаления гидрохлорида пиридина. Продукт реакции сушили в вакуумном эксикаторе над силикагелем 24 ч. Выход 94%, т.пл. 69-70°C (ТГФ). ИК спектр, см⁻¹: 3363 (N-H); 3110, 3085, 3040, 3015 (C-H_{аром.} и C-H_{карб.}); 2960, 2925, 2875, 2855, 2830 (C-H_{алиф.}); 2517, 2420 (B-H); 1660 (C=O); 1621, 1604, 1525, 1488, 1458, 1437, 1412 (C=C_{аром.}); 749, 687 (C-H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4.08 уш.с (1H, CH_{карб.}), 7.58-8.96 м (7H, CH_{аром.}, NH₂ и NH). Найдено, %: C 39.16; H 6.71; B 38.25; N 9.78. C₉H₁₈B₁₀N₂O. Вычислено, %: C 38.83; H 6.52; B 38.84; N 10.06.

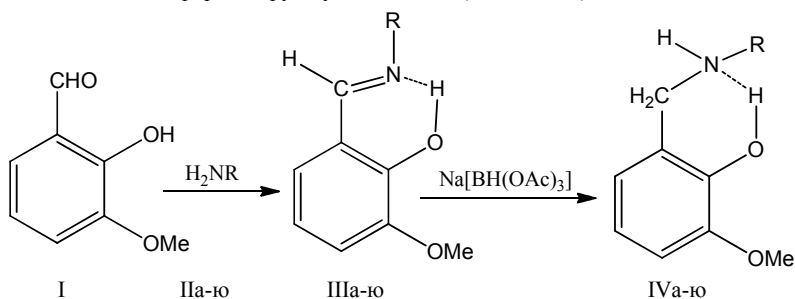
Более подробно материалы подглавы 3.32. изложены в работах [48, 94].

3.33. Азометины на основе орто-ванилина

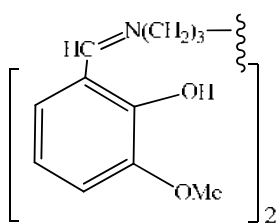
Разработан препаративный метод синтеза гидроксилсодержащих азометинов (IIIа-я), полученных конденсацией 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида (*орто*-ванилина) (I) с алифатическими, циклоалифатическими и ароматическими аминами (IIа-я) в абсолютном метаноле при температуре кипения растворителя. Выход соединений (IIIа-я) составлял 80-87%.

Было изучено восстановление гидроксилсодержащих азометинов (IIIа-я) триацетилорбидридом натрия Na[BH(OAc)₃] в эфире при температуре 20-25°C. Восстановление азометинов (IIIа-я) в соответствующие гидроксилсодержащие амины (IVа-я) завершалось за 10-12 ч. Выход гидроксилсодержащих аминов (IVа-я) был практически количественным и составлял 92-94%. В условиях восстановления, которое протекало в специально подобранном режиме щадящего температурного и умеренного кислотного

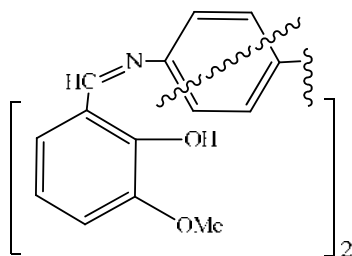
воздействия, не наблюдалось побочных реакций восстановления или гидролиза боковых сложноэфирных групп у соединений (IVг-ж, щ, ы).



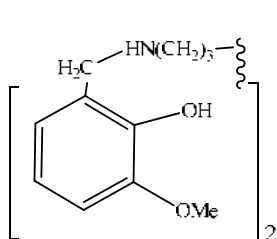
II-IV, R = н-С₁₈Н₃₇ (а), цикло-С₆Н₁₁ (б), CH(1-Ad)Me (в), CH₂CO₂Me (г), L-CH(CHMe₂)CO₂Me (д), L-CH(CHCH₂Me₂)CO₂Me (е), L-CH(CHMeEt)CO₂Me (ж), С₆Н₅ (з), 4-МеС₆Н₄ (и), 2-бифенил (к), 4-бифенил (л), 1-нафтил (м), 2-нафтил (н), 2,6-Cl₂С₆Н₃ (о), 3-BrС₆Н₄ (п), 4-BrС₆Н₄ (р), 4-ЈС₆Н₄ (с), 1-бром-2-нафтил (т), 2-гидроксифенил (у), 4-феноксифенил (ф), 4-МеС(О)С₆Н₄ (х), 4-EtC(О)С₆Н₄ (ц), 3-НО₂СС₆Н₄ (ч), 4-НО₂СС₆Н₄ (ш), 4-EtО₂СС₆Н₄ (щ), 4-BuО₂СС₆Н₄ (ы),



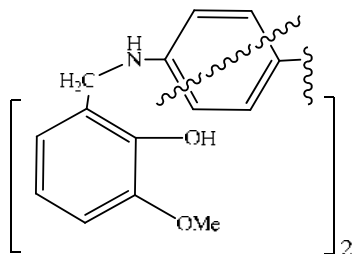
IIIэ



IIIю, я



IVэ



IVю, я

(IIIэ, IVэ) – производные 1,6-гексаметилендиамина, (IIIю, я, IVю, я) – 1,3-и 1,4-фенилендиамина.

Полученные соединения (IIIа-я, IVа-я) представляют собой кристаллические или аморфные стекловидные вещества, растворимые в эфире, бензоле, хлороформе, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и не растворимые в воде. Строение соединений (IIIа-я, IVа-я) доказано данными элементного анализа и определения молекулярной массы (Таблица 40.).

В ИК спектрах соединений (IIIа-я, IVа-я) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром}}$ – 3080 ± 5 , 3060 ± 5 , 3010 ± 5 ; $\text{CH}_{\text{алкил}}$ – 2950 ± 5 , 2920 ± 5 , 2850 ± 5 ; C=O (IIIг-ж, х-ы, IVг-ж, х-ы) – 1685 ± 5 ; $\text{C=C}_{\text{аром}}$ – 1585 ± 5 , 1470 ± 5 , 1445 ± 5 ; C-O – 1275 ± 5 , 1255 ± 5 , 1085 ± 5 , 970 ± 5 ; $\text{C-H}_{\text{аром}}$ – 885 ± 5 , 745 ± 5 , 715 ± 5 ; в спектрах азометинов (IIIа-я) C=N – 1630 ± 15 ; в спектрах аминов (IVа-я) NH – 3410 ± 5 .

В спектрах ЯМР¹H соединений (IIIа-я, IVа-я) присутствовали следующие характерные сигналы протонов, подтверждающие их строение (δ , м.д.): 3.9 ± 0.2 с (3H, MeO), $6.8\text{--}7.1$ м (3H, C_6H_3), 13.5 ± 0.2 с (1H, OH); у азометинов (IIIа-я) – 8.6 ± 0.1 с (1H, HC=N), что характерно для азометинов (E)-конфигурации; у аминов (IVа-я) – 4.3 ± 0.1 с (2H, CH_2) и 6.2 ± 0.4 уш. с (1H, NH). В отличие от производных 4-гидрокси-3-метоксибензальдегидов, у которых фенольные протоны проявляется в области 5.4 ± 0.4 уш. с (1H, OH), в соединениях (IIIа-я, IVа-я) сигналы фенольных протонов значительно смещены в сторону более слабого поля за счет образования внутримолекулярных водородных связей.

В спектрах ИК и ЯМР ¹H синтезированных (E)-2-метокси-6-(R-имино)метилфенолов (IIIа-я) и 2-метокси-6-(R-амино)метилфенолов (IVа-я) присутствуют характерные полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов (R).

(E)-2-Метокси-6-(R-имино)метилфенолы (IIIа-я). Раствор 5 ммоль 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида (I) и 5 ммоль соответствующего одноосновного амина (IIа-я) в 40 мл абсолютного метанола кипятили 30–45 мин. Раствор охлаждали до $0\text{--}5^\circ\text{C}$. Кристаллические азометины фильтровали через стеклянный пористый фильтр, промывали холодным метанолом, сушили на воздухе 6–8 ч. Стекловидные азометины отделяли декантацией, окончательную очистку проводили с помощью колоночной хроматографии на нейтральном оксиде алюминия, 40–100 мкм, II степени активности по Брокману. Элюент – дихлорметан.

Бисазометины (IIIэ-я). Раствор 10 ммоль 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида (I) и 5 ммоль соответствующего двухосновного амина (IIIэ-я) в 50 мл абсолютного метанола кипятили 45 мин. Целевые продукты выделяли аналогично азометинам (IIIа-я).

2-Метокси-6-(R-амино)метилфенолы (IVа-я). Раствор 5 ммоль азометина (IIIа-я), 10 ммоль NaBH_4 , 30 ммоль ледяной уксусной кислоты в 50 мл абсолютного эфира оставляли на 18–20 ч при $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Раствор промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 , растворитель удаляли в вакууме. Остаток очищали

перекристаллизацией из смеси бензола с гексаном или колоночной хроматографией на силикагеле (100-160 мкм, элюент – бензол).

Диамины (IVэ-я). Раствор 5 ммоль бисазометина (IIIэ-я), 20 ммоль NaBH_4 , 60 ммоль ледяной уксусной кислоты в 100 мл абсолютного эфира оставляли на 18-20 ч при 20-25°C. Целевые продукты очищали перекристаллизацией из смеси бензола с гексаном.

Таблица 40.
Свойства соединений (IIIа-я, IVа-я).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			C	H	N
IIIа	84	43-44	77.68	11.48	3.16
IIIб	82	–	72.51	8.32	5.63
IIIв	87	92-93	77.04	8.66	4.05
IIIг	80	–	59.56	6.01	5.86
IIIд	82	–	63.67	7.34	4.99
IIIе	81	–	64.92	7.65	4.67
IIIж	81	–	64.80	7.68	4.92
IIIз	86	84-85	74.35	5.89	5.88
IIIи	87	102-103	75.02	6.43	5.54
IIIк	85	83-84	79.58	5.44	4.17
IIIл	87	114-115	79.72	5.75	4.42
IIIм	86	95-96	78.23	5.58	4.73
IIIн	85	101-102	78.35	5.40	4.86
IIIо ^а	80	–	57.19	3.89	4.35
IIIп ^б	82	93-94	55.28	4.10	4.25
IIIр ^в	83	122-123	55.20	4.14	4.31
IIIс ^г	83	133-134	47.92	3.69	3.66
IIIт ^д	84	152-153	61.07	4.12	3.58
IIIу	85	203-204	69.48	5.47	5.40
IIIф	84	103-104	75.46	5.47	3.93
IIIх	85	128-129	71.57	5.84	4.80
IIIц	85	141-142	72.31	6.19	4.72
IIIч	80	211-212	66.89	5.04	4.67
IIIш	81	254-255	66.93	4.97	4.74
IIIщ	86	93-94	68.54	5.77	4.60
IIIы	86	92-93	70.14	6.68	3.87
IIIэ	83	77-78	69.20	7.45	7.05
IIIю	80	131-132	70.63	5.37	7.08
IIIя	82	232-233	70.65	5.51	7.12

IVa	94	27-28	77.25	11.85	3.16
IVб	93	42-43	71.86	9.19	5.64
IVв	93	127-128	76.45	9.38	4.16
IVг	93	45-46	58.74	6.79	5.76
IVд	92	–	63.28	8.17	4.92
IVе	94	–	64.45	8.29	4.71
IVж	93	–	64.36	8.19	4.62
IVз	94	–	73.72	6.64	5.78
IVи	94	–	74.46	7.18	5.33
IVк	93	–	78.90	6.35	4.21
IVл	94	128-129	79.02	6.34	4.16
IVм	92	157-158	77.74	6.25	4.60
IVн	93	155-156	77.83	6.08	4.72
IVо ^е	94	–	56.68	4.57	4.28
IVп ^ж	94	103-104	54.90	4.76	4.23
IVр ^з	93	100-101	54.77	4.65	4.20
IVс ^и	94	104-105	47.69	4.14	3.61
IVт ^к	94	–	60.58	4.11	3.52
IVу	92	114-115	68.88	5.97	5.26
IVф	92	–	75.08	6.13	4.02
IVх	94	185-186	71.10	6.34	4.75
IVц	94	147-148	71.81	6.78	4.62
IVч	94	159-160	66.25	5.84	4.76
IVш	92	179-180	66.37	5.72	4.80
IVщ	93	123-124	68.17	6.51	4.22
IVы	94	118-119	69.68	7.23	3.94
IVэ	92	143-144	68.45	8.51	6.88
IVю	92	–	69.32	6.54	6.81
IVя	93	152-153	69.83	6.48	6.96

Продолжение таблицы 40.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	N	найдено	вычислено
IIIa	C ₂₆ H ₄₅ NO ₂	77.37	11.24	3.47	387.4	403.6
IIIб	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72.07	8.21	6.00	221.8	233.3
IIIв	C ₂₀ H ₂₇ NO ₂	76.64	8.68	4.47	303.9	313.4
IIIг	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	59.19	5.87	6.27	209.7	223.2
IIIд	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63.38	7.22	5.28	257.0	265.3

IIIe	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64.50	7.58	5.01	270.4	279.3
IIIж	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64.50	7.58	5.01	272.3	279.3
IIIз	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂	73.99	5.77	6.16	221.1	227.3
IIIи	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂	74.67	6.27	5.81	235.4	241.3
IIIк	C ₂₀ H ₁₇ NO ₂	79.19	5.65	4.62	294.7	303.4
IIIл	C ₂₀ H ₁₇ NO ₂	79.19	5.65	4.62	291.5	303.4
IIIм	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂	77.96	5.45	5.05	270.3	277.3
IIIн	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂	77.96	5.45	5.05	272.5	277.3
IIIо ^а	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	56.78	3.74	4.73	285.6	296.2
IIIп ^б	C ₁₄ H ₁₂ BrNO ₂	54.92	3.95	4.58	294.6	306.1
IIIр ^в	C ₁₄ H ₁₂ BrNO ₂	54.92	3.95	4.58	290.7	306.1
IIIс ^г	C ₁₄ H ₁₂ JNO ₂	47.61	3.42	3.97	345.4	353.2
IIIт ^д	C ₁₈ H ₁₄ BrNO ₂	60.69	3.96	3.97	342.8	356.2
IIIу	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃	69.12	5.39	5.76	232.5	243.3
IIIф	C ₂₀ H ₁₇ NO ₃	75.22	5.37	4.39	308.9	319.4
IIIх	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	71.36	5.61	5.20	260.4	269.3
IIIц	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	72.07	6.05	4.94	268.5	283.3
IIIч	C ₁₅ H ₁₃ NO ₄	66.41	4.83	5.16	292.7	271.3
IIIш	C ₁₅ H ₁₃ NO ₄	66.41	4.83	5.16	290.1	271.3
IIIщ	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	68.21	5.72	4.68	289.6	299.3
IIIы	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69.71	6.47	4.28	318.0	327.4
IIIэ	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄	68.73	7.34	7.29	365.2	384.5
IIIю	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄	70.20	5.36	7.44	357.3	376.4
IIIя	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄	70.20	5.36	7.44	365.6	376.4
IVа	C ₂₆ H ₄₇ NO ₂	76.98	11.68	3.45	387.1	405.7
IVб	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	71.46	8.99	5.95	223.6	235.3
IVв	C ₂₀ H ₂₉ NO ₂	76.15	9.27	4.44	306.8	315.5
IVг	C ₁₁ H ₁₅ NO ₄	58.66	6.71	6.22	216.0	225.2
IVд	C ₁₄ H ₂₁ NO ₄	62.90	7.92	5.24	257.3	267.3
IVе	C ₁₅ H ₂₃ NO ₄	64.03	8.24	4.98	270.6	281.4
IVж	C ₁₅ H ₂₃ NO ₄	64.03	8.24	4.98	274.3	281.4
IVз	C ₁₄ H ₁₅ NO ₂	73.34	6.59	6.11	221.5	229.3
IVи	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂	74.05	7.04	5.76	236.6	243.3
IVк	C ₂₀ H ₁₉ NO ₂	78.66	6.27	4.59	292.5	305.4
IVл	C ₂₀ H ₁₉ NO ₂	78.66	6.27	4.59	297.0	305.4
IVм	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂	77.40	6.13	5.01	268.4	279.3
IVн	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂	77.40	6.13	5.01	265.6	279.3

IVo ^с	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ NO ₂	56.39	4.39	4.70	289.4	298.2
IVn ^ж	C ₁₄ H ₁₄ BrNO ₂	54.56	4.58	4.55	297.5	308.2
IVp ^з	C ₁₄ H ₁₄ BrNO ₂	54.56	4.58	4.55	299.1	308.2
IVc ^и	C ₁₄ H ₁₄ JNO ₂	47.34	3.97	3.94	342.8	355.2
IVr ^к	C ₁₈ H ₁₆ BrNO ₂	60.35	4.50	3.91	350.2	358.2
IVy	C ₁₄ H ₁₅ NO ₃	68.56	6.16	5.71	238.0	245.3
IVф	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	74.75	5.96	4.36	309.3	321.4
IVx	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃	70.83	6.32	5.16	260.7	271.3
IVц	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	71.56	6.71	4.91	276.4	285.3
IVч	C ₁₅ H ₁₅ NO ₄	65.92	5.53	5.13	288.7	273.3
IVш	C ₁₅ H ₁₅ NO ₄	65.92	5.53	5.13	286.5	273.3
IVщ	C ₁₇ H ₁₉ NO ₄	67.76	6.36	4.65	291.1	301.3
IVы	C ₁₉ H ₂₃ NO ₄	69.28	7.04	4.25	322.6	329.4
IVэ	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ O ₄	68.01	8.30	7.21	365.3	388.5
IVю	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	69.46	6.36	7.36	368.4	380.4
IVя	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	69.46	6.36	7.36	—	380.4

Примечание. а) Найдено Cl, %: 23.60. Вычислено Cl, %: 23.94. б) Найдено Br, %: 25.59. Вычислено Br, %: 26.10. в) Найдено Br, %: 25.66. Вычислено Br, %: 26.10. г) Найдено J, %: 35.41. Вычислено J, %: 35.93. д) Найдено Br, %: 22.14. Вычислено Br, %: 22.43. е) Найдено Cl, %: 23.51. Вычислено Cl, %: 23.78. ж) Найдено Br, %: 25.50. Вычислено Br, %: 25.93. з) Найдено Br, %: 25.68. Вычислено Br, %: 25.93. и) Найдено J, %: 35.42. Вычислено J, %: 35.73. к) Найдено Br, %: 22.06. Вычислено Br, %: 22.31.

Более подробно материалы главы 3.33. изложены в работе [269].

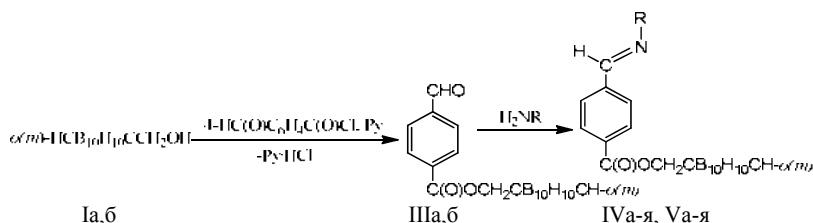
3.34. Азометины – производные 4-формилбензоата *о*- и *м*-карборан-С-метанола

Разработан препаративный метод синтеза новых *о*(*м*)- карборансодержащих азометинов (IVа-я, Va-я), полученных конденсацией *о*(*м*)-карборанил-(*С*)-метилен-4-формилбензоатов (IIIа,б) с алифатическими, циклоалифатическими и ароматическими аминами (IIа-я). Выход соединений (IVа-я, Va-я) составлял 82-88%.

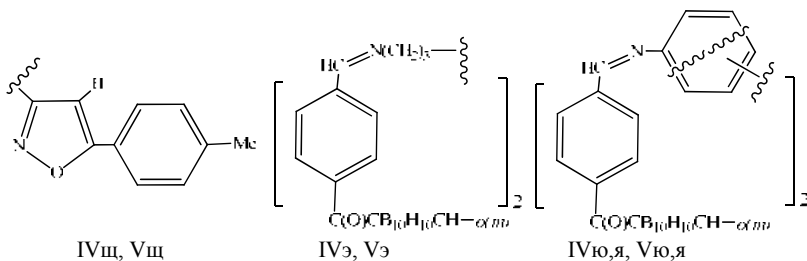
Исходные *о*(*м*)-карборанил-(*С*)-метилен-4-формилбензоаты (IIIа,б) были синтезированы этерификацией *о*(*м*)-карборанил-(*С*)-метанолов (Iа,б)

хлорангидридом 4-формилбензойной кислоты в присутствии пиридина. Выход соединений (IIIa,б) составлял 88-90%.

Полученные карборансодержащие соединения (IIIa,б, IVa-я, Va-я) представляют собой кристаллические или аморфные стекловидные вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, CHCl_3 . Строение соединений (IIIa,б, IVa-я, Va-я) доказано данными элементного анализа, определения молекулярной массы (Таблица 41.).



Ia, IIIa, IVa-я – производные *o*-карборана; Ib, IIIб, Va-я – *m*-карборана; IV, V, R = $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$ (а), $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$ (б), цикло- C_6H_{11} (в), CH(1-Ad)Me (г), L- $\text{CH}(\text{CHMe}_2)\text{CO}_2\text{Me}$ (д), L- $\text{CH}(\text{CHCH}_2\text{Me}_2)\text{CO}_2\text{Me}$ (е), L- $\text{CH}(\text{CHMeEt})\text{CO}_2\text{Me}$ (ж), L- $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CO}_2\text{Me}$ (з), 4- MeC_6H_4 (и), 2-бифенил (к), 4-бифенил (л), 1-нафтил (м), 2-нафтил (н), 3- BrC_6H_4 (о), 4- BrC_6H_4 (п), 4- JC_6H_4 (р), 1-бром-2-нафтил (с), 2-гидроксифенил (т), 4-феноксифенил (у), 4- $\text{EtC(O)C}_6\text{H}_4$ (ф), 3- $\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$ (х), 4- $\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$ (ц), 4- $\text{EtO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$ (ч), 4- $\text{BuO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$ (ш),



IVэ, Vэ – производные 1,6-гексаметилендиамина, IVю,я, Vю,я – 1,3-и 1,4-фенилендиамина.

В ИК спектрах карборансодержащих альдегидов (IIIa,б) и азометинов (IVa-я, Va-я) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{C-H}_{\text{карб}}$ – 3060 ± 4 ; B-H – 2590 ± 15 ; $\text{C=O}_{\text{эфирн}}$ – 1730 ± 5 ; $\text{C=C}_{\text{аром}}$ – 1615 ± 5 , 1580 ± 5 , 1415 ± 5 ; C-O – 1265 ± 5 , 1105 ± 5 , 1015 ± 5 ; $\text{C-H}_{\text{аром}}$ – 840 ± 5 , 755 ± 5 , 720 ± 5 ; в спектрах карборансодержащих альдегидов (IIIa,б) $\text{C=O}_{\text{альдег}}$ – 1706 ± 1 ; в спектрах азометинов (IVa-я, Va-я) C=N – 1633 ± 13 .

В спектрах ЯМР¹H производных *o*-карборана (IIIa, IVa-я) присутствуют следующие характерные сигналы протонов, подтверждающие строение этих соединений (δ , м.д.): 4.9 ± 0.2 с (CH_2O), 5.4 ± 0.1 уш. с ($\text{CH}_{\text{карб}}$); у производных *m*-

карборана (IIIб, Va-я) – 4.1 ± 0.1 уш. с ($\text{CH}_{\text{карб}}$), 4.6 ± 0.3 с (CH_2O); ароматические протоны соединений (IIIа,б, IVа-я, Va-я) проявляются в области 7.9–8.2 м (C_6H_4); у карбораносодержащих альдегидов (IIIа,б) наблюдается сигнал при 10.1 с (CHO); у азометинов (IVа-я, Va-я) – 8.6 ± 0.3 с ($\text{HC}=\text{N}$), что характерно для азометинов (*E*)-конфигурации.

В спектрах ИК и ЯМР ^1H азометинов (IVа-я, Va-я) присутствуют характерные полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов (R).

Для уточнения строения синтезированных азометинов (IVа-я, Va-я), были записаны спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{11}B (*E*)-(*o*)-карборанил-(*C*)-метилен 4-[(4¹-бромфенил)иминометил]бензоата (IVп) и (*E*)-(*m*)-карборанил-(*C*)-метилен 4-[(4¹-бромфенил)иминометил]бензоата (Vп), полученные на спектрометре более высокого разрешения – AVANCE-500 Bruker: (IVп), ЯМР ^1H , (CDCl_3 , м.д.): 3.2–1.4 м ($\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), 3.91 уш. с ($\text{CH}_{\text{карб}}$), 4.81 с (CH_2O), $\delta_{2',6'}$ 7.11 ($J_{2',3'} = 8.0$ Гц), $\delta_{3',5'}$ 7.51 ($J_{2',3'} = 8.0$ Гц), $\delta_{3,5}$ 7.99 ($J_{2,3} = 7.7$ Гц), $\delta_{2,6}$ 8.11 ($J_{2,3} = 7.7$ Гц), 8.48 с ($\text{HC}=\text{N}$), ЯМР ^{11}B , (CDCl_3 , м.д.): -1.2 (1В, д, В[12/9], $J = 150$ Гц), -3.8 (1В, д, В[9/12], $J = 144$ Гц), -8.8 (2В, д, В[8,10], $J = 151$ Гц), -11.0 (2В, д, В[4,5], $J = 147$ Гц), -12.4 (4В, д, В[3,6,7,11], $J = 144$ Гц); (Vп), ЯМР ^1H , (CDCl_3 , м.д.): 3.6–1.4 м ($\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), 3.00 уш. с ($\text{CH}_{\text{карб}}$), 4.55 с (CH_2O), $\delta_{2',6'}$ 7.11 ($J_{2',3'} = 7.1$ Гц), $\delta_{3',5'}$ 7.51 ($J_{2',3'} = 7.1$ Гц), $\delta_{3,5}$ 7.99 ($J_{2,3} = 7.1$ Гц), $\delta_{2,6}$ 8.13 ($J_{2,3} = 7.1$ Гц), 8.48 с ($\text{HC}=\text{N}$), ЯМР ^{11}B , (CDCl_3 , м.д.): -3.8 (1В, д, В[5], $J = 163$ Гц), -8.0 (1В, д, В[12], $J = 165$ Гц), -10.0 (2В, д, В[9,10], $J = 148$ Гц), -11.0 (2В, д, В[4,6], $J = 159$ Гц), -12.6 (2В, д, В[8,11], $J = 168$ Гц), -15.1 (2В, д, В[2,3], $J = 180$ Гц).

Хлорангидрид 4-формилбензойной кислоты (т. кип. 282–283°C при 760 мм рт.ст. и т. пл. 54–55°) получали взаимодействием 4-формилбензойной кислоты с 1.5 моль SOCl_2 в присутствии каталитических количеств ДМФА.

4-Формилбензоилоксиметилен-(*o*-, *m*-)-С-карбораны (IIIа,б). К раствору 0.1 моль (*o*-, *m*-)-С-карборанилметанола (Iа,б) и 0.1 моль хлорангидрида 4-формилбензойной кислоты в 300 мл абсолютного диэтилового эфира в течение 30 мин при охлаждении до 10–15°C и интенсивном перемешивании прибавляли раствор 0.1 моль абсолютного пиридина в 50 мл эфира. Смесь перемешивали 1 ч, разбавляли 500 мл воды, эфирный слой отделяли, промывали водой (3 x 200 мл) и насыщенным раствором NaHCO_3 (2 x 200 мл), сушили MgSO_4 , растворитель удаляли. Остаток кристаллизовали из гексана.

(*o*-, *m*-)-Карбораносодержащие азометины (IVа-ш, Va-ш). Раствор 5 ммоль 4-формилбензоилоксиметилен-(*o*-, *m*-)-С-карборана (IIIа,б) и 5 ммоль соответствующего одноосновного амина (IIа-ш) в 40 мл абсолютного метанола кипятили 30–45 мин. Раствор охлаждали до 0–5°C. Кристаллические азометины фильтровали через стеклянный пористый фильтр, промывали холодным метанолом, сушили на воздухе 6–8 ч.

(*o*-, *m*-)-Карбораносодержащие бисазометины (IVэ-я, Vэ-я). Раствор 10 ммоль 4-формилбензоилоксиметилен-(*o*-, *m*-)-С-карборана (IIIа,б) и 5 ммоль

соответствующего двухосновного амина (IIэ-я) в 50 мл абсолютного метанола кипятили 45 мин. Целевые продукты выделяли аналогично азометинам (IVа-щ, Va-щ).

Таблица 41.
Свойства соединений (IIIа,б, IVа-я, Va-я).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			
			С	Н	В	N
IIIа	88	77-78	43.38	6.14	35.02	-
IIIб	90	85-86	43.44	6.99	34.96	-
IVа	83	37-38	61.65	9.87	20.05	2.19
IVб	84	38-39	62.73	10.08	18.95	2.04
IVв	87	-	52.99	7.67	27.60	3.21
IVг	88	-	59.52	8.14	22.76	2.88
IVд	88	-	48.98	7.19	25.38	3.05
IVе	86	-	50.17	7.42	24.65	2.90
IVж	86	-	50.08	7.39	24.61	2.99
IVз	87	-	54.23	6.41	22.86	2.80
IVи	82	81-82	54.94	6.53	27.01	3.28
IVк	85	143-144	60.72	6.18	23.10	2.86
IVл	88	172-173	60.80	6.22	23.28	2.90
IVм	86	107-108	58.75	6.00	24.81	2.92
IVн	86	164-165	58.89	6.08	24.73	2.99
IVо ^а	84	-	44.62	4.97	23.11	2.63
IVп ^б	86	150-151	44.70	5.03	23.07	2.85
IVр ^в	85	175-176	40.25	3.51	10.96	2.46
IVс ^г	84	126-127	49.12	4.94	20.85	2.30
IVт	88	171-172	51.64	5.98	26.76	3.13
IVу	87	86-87	58.51	5.90	22.53	2.40
IVф	86	-	55.43	6.50	24.28	2.83
IVх	85	168-169	51.15	5.62	25.03	2.87
IVц	88	272-273	51.19	5.71	25.20	2.94
IVч	83	-	53.32	6.24	23.51	2.86
IVш	84	164-165	55.15	6.72	22.07	2.56
IVщ	87	218-219	54.83	5.66	22.88	5.83
IVэ	83	-	48.87	7.19	30.79	3.75
IVю	83	-	49.19	6.00	31.23	3.76
IVя	85	264-265	49.49	6.07	31.20	3.88
Vа	85	37-38	61.66	9.74	20.22	2.35

Vб	82	39-40	62.59	10.27	18.90	2.25
Vв	84	-	52.14	7.67	27.51	3.30
Vг	88	-	59.60	8.21	22.72	2.50
Vд	84	-	48.92	7.15	25.65	2.98
Ve	86	-	50.30	7.23	24.45	2.90
Vж	85	-	50.17	7.44	24.63	2.76
Vз	85	-	54.42	6.48	22.70	2.67
Vи	86	127-128	54.23	6.48	27.01	3.18
Vк	84	-	60.66	6.21	23.17	2.50
Vл	85	191-192	60.75	6.17	23.06	2.84
Vм	87	171-172	58.86	6.02	24.75	2.92
Vн	88	124-125	58.90	5.88	24.92	3.03
Vo ^т	83	-	44.58	5.05	23.40	2.82
Vп ^е	85	136-137	44.69	5.01	23.00	2.81
Vp ^ж	85	146-147	40.40	4.57	20.91	2.40
Vc ³	84	-	49.85	5.02	20.73	2.44
Vт	85	163-164	51.24	6.10	26.84	3.12
Vу	86	108-109	58.57	5.81	22.48	2.56
Vф	86	-	55.36	6.28	24.25	2.78
Vх	86	187-188	51.19	5.64	25.08	2.90
Vц	84	275-276	50.99	5.63	25.30	3.14
Vч	84	-	53.50	6.21	23.25	2.61
Vш	85	-	55.16	6.58	22.13	2.56
Vщ	86	229-230	54.91	5.80	23.05	5.67
Vэ	82	-	48.98	7.34	30.72	3.78
Vю	83	-	49.49	5.94	31.16	3.76
Vя	84	252-253	49.19	5.80	31.27	4.02

Продолжение таблицы 41.

№	Формула	Вычислено, %				<i>M</i>	
		С	Н	В	N	найдено	вычисл.
IIIa	C ₁₁ H ₁₈ B ₁₀ O ₃	43.12	5.92	35.29	-	299.0	306.4
IIIб	C ₁₁ H ₁₈ B ₁₀ O ₃	43.12	5.92	35.29	-	297.5	306.4
IVa	C ₂₇ H ₅₁ B ₁₀ NO ₂	61.21	9.70	20.41	2.64	504.7	529.8
IVб	C ₂₉ H ₅₅ B ₁₀ NO ₂	62.44	9.94	19.38	2.51	538.4	557.9
IVв	C ₁₇ H ₂₉ B ₁₀ NO ₂	52.69	7.54	27.90	3.61	359.6	387.5
IVг	C ₂₃ H ₃₇ B ₁₀ NO ₂	59.07	7.97	23.12	3.00	460.0	467.7
IVд	C ₁₇ H ₂₉ B ₁₀ NO ₄	48.67	6.97	25.77	3.34	404.2	419.5
IVe	C ₁₈ H ₃₁ B ₁₀ NO ₄	49.87	7.21	24.94	3.23	409.6	433.6

IVж	C ₁₈ H ₃₁ B ₁₀ NO ₄	49.87	7.21	24.94	3.23	412.8	433.6
IVз	C ₂₁ H ₂₉ B ₁₀ NO ₄	53.94	6.25	23.12	3.00	448.3	467.6
IVи	C ₁₈ H ₂₅ B ₁₀ NO ₂	54.66	6.37	27.33	3.54	382.2	395.5
IVк	C ₂₃ H ₂₇ B ₁₀ NO ₂	60.37	5.95	23.63	3.06	441.4	457.6
IVл	C ₂₃ H ₂₇ B ₁₀ NO ₂	60.37	5.95	23.63	3.06	448.1	457.6
IVм	C ₂₁ H ₂₅ B ₁₀ NO ₂	58.45	5.84	25.05	3.25	420.3	431.5
IVн	C ₂₁ H ₂₅ B ₁₀ NO ₂	58.45	5.84	25.05	3.25	418.7	431.5
IVо ^а	C ₁₇ H ₂₂ B ₁₀ BrNO ₂	44.35	4.82	23.48	3.04	443.7	460.4
IVп ^б	C ₁₇ H ₂₂ B ₁₀ BrNO ₂	44.35	4.82	23.48	3.04	451.9	460.4
IVр ^в	C ₁₇ H ₂₂ B ₁₀ INO ₂	40.24	4.37	21.31	2.76	484.2	507.4
IVс ^г	C ₂₁ H ₂₄ B ₁₀ BrNO ₂	49.41	4.74	21.18	2.74	497.6	510.4
IVт	C ₁₇ H ₂₃ B ₁₀ NO ₃	51.37	5.83	27.20	3.52	381.0	397.5
IVу	C ₂₃ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	58.33	5.75	22.83	2.96	458.4	473.6
IVф	C ₂₀ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	54.90	6.22	24.71	3.20	418.8	437.5
IVх	C ₁₈ H ₂₃ B ₁₀ NO ₄	50.81	5.45	25.41	3.29	446.2	425.5
IVц	C ₁₈ H ₂₃ B ₁₀ NO ₄	50.81	5.45	25.41	3.29	451.0	425.5
IVч	C ₂₀ H ₂₇ B ₁₀ NO ₄	52.96	6.00	23.84	3.09	436.1	453.5
IVш	C ₂₂ H ₃₁ B ₁₀ NO ₄	54.87	6.49	22.45	2.91	460.3	481.6
IVщ	C ₂₁ H ₂₆ B ₁₀ N ₂ O ₃	54.53	5.67	23.37	6.06	448.3	462.6
IVэ	C ₂₈ H ₄₈ B ₂₀ N ₂ O ₄	48.53	6.98	31.20	4.04	667.5	692.9
IVю	C ₂₈ H ₄₀ B ₂₀ N ₂ O ₄	49.11	5.89	31.57	4.09	655.9	684.9
IVя	C ₂₈ H ₄₀ B ₂₀ N ₂ O ₄	49.11	5.89	31.57	4.09	668.3	684.9
Vа	C ₂₇ H ₅₁ B ₁₀ NO ₂	61.21	9.70	20.41	2.64	512.5	529.8
Vб	C ₂₉ H ₅₅ B ₁₀ NO ₂	62.44	9.94	19.38	2.51	543.2	557.9
Vв	C ₁₇ H ₂₉ B ₁₀ NO ₂	52.69	7.54	27.90	3.61	364.4	387.5
Vг	C ₂₃ H ₃₇ B ₁₀ NO ₂	59.07	7.97	23.12	3.00	458.1	467.7
Vд	C ₁₇ H ₂₉ B ₁₀ NO ₄	48.67	6.97	25.77	3.34	412.2	419.5
Ve	C ₁₈ H ₃₁ B ₁₀ NO ₄	49.87	7.21	24.94	3.23	414.5	433.6
Vж	C ₁₈ H ₃₁ B ₁₀ NO ₄	49.87	7.21	24.94	3.23	423.4	433.6
Vз	C ₂₁ H ₂₉ B ₁₀ NO ₄	53.94	6.25	23.12	3.00	451.6	467.6
Vи	C ₁₈ H ₂₅ B ₁₀ NO ₂	54.66	6.37	27.33	3.54	385.2	395.5
Vк	C ₂₃ H ₂₇ B ₁₀ NO ₂	60.37	5.95	23.63	3.06	449.0	457.6
Vл	C ₂₃ H ₂₇ B ₁₀ NO ₂	60.37	5.95	23.63	3.06	447.4	457.6
Vм	C ₂₁ H ₂₅ B ₁₀ NO ₂	58.45	5.84	25.05	3.25	422.8	431.5
Vн	C ₂₁ H ₂₅ B ₁₀ NO ₂	58.45	5.84	25.05	3.25	416.4	431.5
Vo ^н	C ₁₇ H ₂₂ B ₁₀ BrNO ₂	44.35	4.82	23.48	3.04	444.2	460.4
Vп ^с	C ₁₇ H ₂₂ B ₁₀ BrNO ₂	44.35	4.82	23.48	3.04	454.7	460.4
Vр ^ж	C ₁₇ H ₂₂ B ₁₀ INO ₂	40.24	4.37	21.31	2.76	488.2	507.4
Vс ^з	C ₂₁ H ₂₄ B ₁₀ BrNO ₂	49.41	4.74	21.18	2.74	494.3	510.4
Vт	C ₁₇ H ₂₃ B ₁₀ NO ₃	51.37	5.83	27.20	3.52	381.9	397.5

Vy	C ₂₃ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	58.33	5.75	22.83	2.96	456.2	473.6
Vф	C ₂₀ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	54.90	6.22	24.71	3.20	428.7	437.5
Vx	C ₁₈ H ₂₃ B ₁₀ NO ₄	50.81	5.45	25.41	3.29	443.4	425.5
Vц	C ₁₈ H ₂₃ B ₁₀ NO ₄	50.81	5.45	25.41	3.29	454.2	425.5
Vч	C ₂₀ H ₂₇ B ₁₀ NO ₄	52.96	6.00	23.84	3.09	445.4	453.5
Vш	C ₂₂ H ₃₁ B ₁₀ NO ₄	54.87	6.49	22.45	2.91	468.8	481.6
Vщ	C ₂₁ H ₂₆ B ₁₀ N ₂ O ₃	54.53	5.67	23.37	6.06	449.5	462.6
Vэ	C ₂₈ H ₄₈ B ₂₀ N ₂ O ₄	48.53	6.98	31.20	4.04	675.1	692.9
Vю	C ₂₈ H ₄₀ B ₂₀ N ₂ O ₄	49.11	5.89	31.57	4.09	668.6	684.9
Vя	C ₂₈ H ₄₀ B ₂₀ N ₂ O ₄	49.11	5.89	31.57	4.09	677.2	684.9

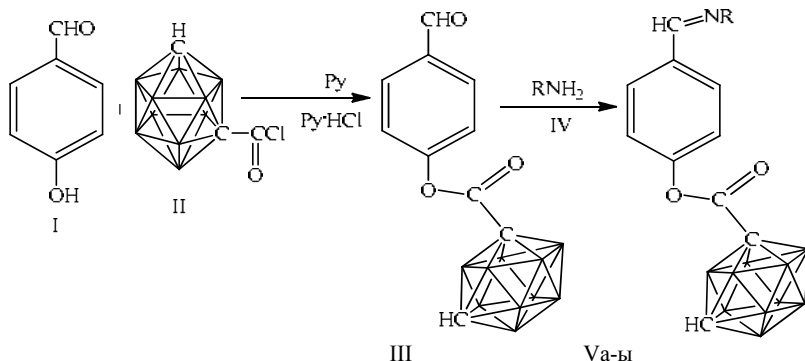
Примечания. а) Найдено Br, %: 16.92. Вычислено Br, %: 17.36. б) Найдено Br, %: 16.99. Вычислено Br, %: 17.36. в) Найдено I, %: 24.76. Вычислено I, %: 25.01. г) Найдено Br, %: 15.23. Вычислено Br, %: 15.65. д) Найдено Br, %: 16.84. Вычислено Br, %: 17.36. е) Найдено Br, %: 16.90. Вычислено Br, %: 17.36. ж) Найдено I, %: 24.73. Вычислено I, %: 25.01. з) Найдено Br, %: 15.36. Вычислено Br, %: 15.65.

Более подробно материалы подглавы 3.34. изложены в работе [270].

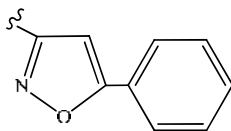
3.35. Азометины на основе *м*-карборанил-(С)-метаноата 4-формилфенила

Разработан препаративный метод синтеза новых *м*-карборансодержащих азометинов (Va-ы), полученных конденсацией *м*-карборанил-С-метаноата 4-формилфенила (III) с алифатическими, циклоалифатическими и ароматическими аминами (IV). Выход соединений (Va-ы) составлял 85-89%.

Исходный *м*-карборанил-С-метаноат 4-формилфенила (III) был синтезирован этерификацией 4-формилметанола (I) хлорангидридом *м*-карборанил-С-карбоновой (II) кислоты в присутствии пиридина. Выход соединения (III) составил 91%.



V, R = $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ (а), $\text{CH}(1\text{-Ad})\text{Me}$ (б), $\text{L-CH}(\text{CHMe}_2)\text{CO}_2\text{Me}$ (в), $\text{L-CH}(\text{CHCH}_2\text{Me}_2)\text{CO}_2\text{Me}$ (г), $\text{L-CH}(\text{CHMeEt})\text{CO}_2\text{Me}$ (д), C_6H_5 (е), $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (ж), 2-бифенил (з), 4-бифенил (и), 1-нафтил (к), 2-нафтил (л), $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ (м), $3\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (н), $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (о), $4\text{-IC}_6\text{H}_4$ (п), 1-бром-2-нафтил (р), 2-гидроксифенил (с), 4-этоксифенил (т), 4-феноксифенил (у), $4\text{-MeC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$ (ф), $4\text{-EtC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$ (х), $3\text{-HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$ (ц), $4\text{-HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$ (ч), $4\text{-EtO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$ (ш), $4\text{-BuO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$ (щ),



(ы).

Полученные карборансодержащие соединения (III, Va-ы) представляют собой кристаллические или аморфные стекловидные вещества, растворимые в Et_2O , ДМФА, ДМСО, CHCl_3 . Строение соединений (III, Va-ы) доказано данными элементного анализа и определения молекулярной массы (Таблица 42.). В ИК спектре карборансодержащего альдегида (III) и азометинов (Va-ы) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{C-H}_{\text{карб}}$ – 3063 ± 2 ; B-H – 2605 ± 5 ; $\text{C=O}_{\text{эфирн}}$ – 1758 ± 2 ; $\text{C=C}_{\text{аром}}$ – 1595 ± 5 , 1500 ± 5 , 1415 ± 5 ; C-O – 1250 ± 10 , 1200 ± 10 ; $\text{C-H}_{\text{аром}}$ – 870 ± 5 , 850 ± 5 , 830 ± 5 , 795 ± 5 , 725 ± 5 ; в спектрах карборансодержащего альдегида (III) $\text{C=O}_{\text{альдег}}$ – 1697 ; в спектрах азометинов (Va-ы) C=N – 1633 ± 14 .

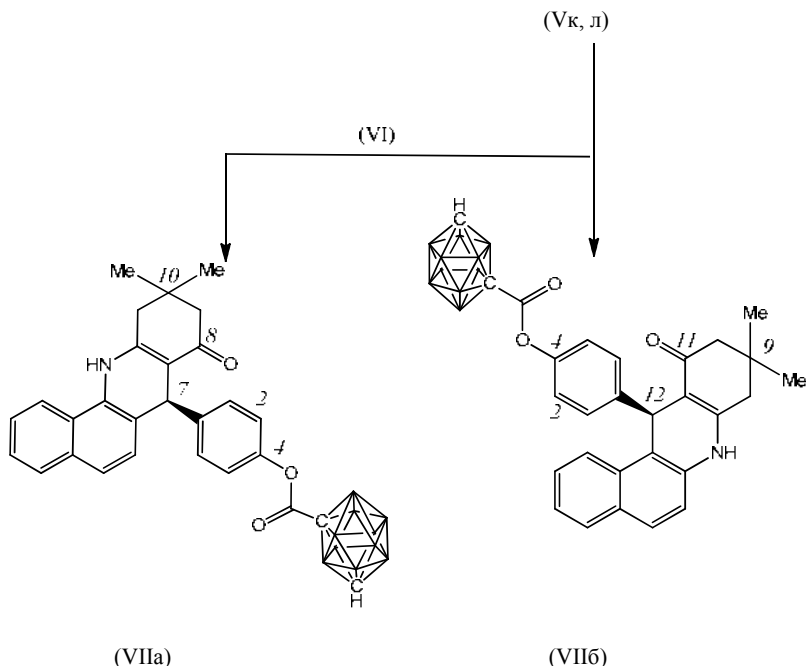
В спектрах ЯМР ^1H производных *m*-карборана (III, Va-ы) присутствуют следующие характерные сигналы протонов, подтверждающие строение этих соединений (δ , м.д.): 3.2 ± 0.1 у.с. с ($\text{CH}_{\text{карб}}$); ароматические протоны проявляются в области 7.1-8.0 м (C_6H_4); у карборансодержащего альдегида (III) наблюдается сигнал при 10.0 с (CHO); у азометинов (Va-ы) – 8.5 ± 0.2 с (HC=N), что характерно для азометинов (*E*)-конфигурации [200].

В спектрах ИК и ЯМР ^1H азометинов (Va-ы) присутствуют характерные полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов (R).

Азометины (Vк, л) вводили в реакцию с CH -кислотой – 5,5-диметил-1,3-циклогександионом (димедоном) (VI). Были получены 4-(10,10-диметил-8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-7-ил)фениловый эфир (VIIа) и 4-(9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)фениловый эфир *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты (VIIб) с выходами 51 и 57% в пересчете на исходный димедон (VI). Образование производных гексагидробензо[а]акридина (VIIа, б) протекает при кипячении реагентов (1-2 ч).

При смягчении условий опыта, например, при сливании теплых спиртовых растворов исходных веществ, в течение суток выпадают продукты циклизации. Легкость образования продуктов циклизации объясняется, вероятно, большой

склонностью 1,3-дикетонов к енолизации. Циклические 1,3-дикетоны (VI) в среде безводного бензола находятся, в основном, в кетонной форме, поэтому можно было предположить изменение скорости реакции в бензоле. Действительно, образование производных гексагидробензо[а]акридина происходит лишь после кипячения в течении 3 ч в бензоле. Время начала образования продуктов реакции можно легко установить: они не растворяются в спирте и бензоле и выпадают в кристаллическом виде из горячего раствора. Эти данные свидетельствуют о зависимости процесса циклизации от степени енолизации 1,3-дикетонов.



С целью увеличения выхода продуктов реакции (VIIa, б) и упрощения методики их получения, мы осуществили трехкомпонентную гетероциклизацию эфира *м*-карборан-С-карбоновой кислоты (III) с 1- или 2-нафтиламином (IVк, л) и димедоном (VI). Реакцию проводили кипячением компонентов в бутиловом спирте. Образование производных гексагидробензо[а]акридина (VIIa, б) в этих условиях протекало за 20-30 мин и выходы продуктов реакции составляли 53 (VIIa) и 59% (VIIб). Как видно из полученных данных, проведение синтеза бензо[а]акридиновых эфиров *м*-карборан-С-карбоновой кислоты (VIIa, б) методом трехкомпонентной циклоконденсации являлось в данном случае предпочтительным. Производные гексагидробензо[а]акридина (VIIa, б) – бесцветные кристаллические вещества с четкой температурой плавления (см. таблицу).

Возможный механизм трехкомпонентной циклоконденсации обсуждался нами неоднократно [5, 6]. Наиболее вероятным представляется протекание реакции через стадию образования основания Манниха, которое в результате ретрогидридной перегруппировки трансформируется в 1,5-аминодикетонинтермедиат, гетероциклизация которого приводит к соединениям (VIIa, б).

В ИК спектрах *м*-карборан-*С*-карбонсодержащих производных гексагидробензо[*а*]акридина (VIIa, б) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): N–H – 3254 ± 5 , 3190 ± 5 ; C–H_{карб} – 3066 ± 2 ; B–H – 2606 ± 2 ; C=O_{эфирн} – 1762 ± 2 ; C=O_{карбонильн} – 1601 ± 2 ; C=C_{аром} – 1615 ± 2 , 1583 ± 2 , 1519 ± 2 ; N–H – 1492 ± 2 ; C–O – 1252 ± 2 , 1203 ± 1 ; C–H_{аром} – 848 ± 3 , 815 ± 5 , 750 ± 5 .

Спектры ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.83 с (3H, CH₃), 1.03 с (3H, CH₃), 2.00 д (1H, CH, 2J 14Гц), 2.21 д (1H, CH, 2J 14Гц), 2.38 д (1H, CH, 2J 14Гц), 2.41 м (10H, B₁₀H₁₀), 2.62 д (1H, CH, 2J 14Гц), 4.33 с (1H, CH_{карб}), 5.82 с (1H, H⁷), 6.92-7.91 м (10H_{аром}), 9.72 с (1H, NH) (VIIa); 0.84 с (3H, CH₃), 1.02 с (3H, CH₃), 2.01 д (1H, CH, 2J 14Гц), 2.22 д (1H, CH, 2J 14Гц), 2.38 д (1H, CH, 2J 14Гц), 2.42 м (10H, B₁₀H₁₀), 2.63 д (1H, CH, 2J 14Гц), 4.33 с (1H, CH_{карб}), 5.83 с (1H, H⁷), 6.90-7.93 м (10H_{аром}), 9.72 с (1H, NH) (VIIб).

***м*-Карборанил-*С*-метаноат 4-формилфенила (III).** К раствору 0.1 моль 4-формилметанола (I) и 0.1 моль хлорангидрида *м*-карборанил-*С*-карбоновой кислоты (II) в 100 мл абсолютного бензола в течение 30 мин при охлаждении до 10-15°C и интенсивном перемешивании прибавляли раствор 0.1 моль абсолютного пиридина в 30 мл бензола. Смесь перемешивали 1 ч, разбавляли 500 мл воды, органический слой отделяли, промывали водой (3 x 200 мл) и насыщенным раствором NaHCO₃ (2 x 200 мл), сушили MgSO₄, растворитель удаляли. Остаток кристаллизовали из смеси бензола с гексаном.

***м*-Карборансодержащие азометины (Va-ы).** Раствор 5 ммоль *м*-карборанил-*С*-метаноата 4-формилфенила (III) и 5 ммоль соответствующего одноосновного амина (IV) в 40 мл абсолютного метанола кипятили 30-45 мин. Раствор охлаждали до 0-5°C. Кристаллические азометины фильтровали через стеклянный пористый фильтр, промывали холодным метанолом, сушили на воздухе 6-8 ч. Стекловидные азометины отделяли декантацией, окончательную очистку проводили с помощью колоночной хроматографии на нейтральном оксиде алюминия, 40-100 мкм, II степени активности по Брокману. Элюент – бензол.

Гексагидробензо[*а*]акридиновые эфиры *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (VIIa, б). а. Раствор 0.5 ммоль азометина (Vк, л) и 0,5 ммоль димедона (VI) в 20 мл бутанола кипятили до выпадения осадка (около 1-2 ч). Осадок отфильтровывали, промывали горячим бензолом и высушивали.

б. Смесь 0.35 ммоль 1- или 2-нафтиламина (Vк, л) и 0,35 ммоль *м*-карборанил-*С*-метаноата 4-формилфенила (III) в 20 мл 1-бутанола кипятили 10

мин, затем реакционную смесь охлаждали и добавляли к ней 0.35 ммоль димедона (VI). Смесь кипятили до выпадения осадка (~0,5 ч). Осадок обрабатывали, как описано выше.

Таблица 42.
Свойства соединений (III, Va-ы, VIIa, б).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			
			С	Н	В	N
III	91	103-104	41.25	5.64	36.62	-
IVa	85	44-45	61.98	9.89	19.45	2.32
IVб	87	60-61	58.62	7.80	23.32	2.75
IVв	86	-	47.69	6.93	26.24	3.02
IVг	88	-	49.03	7.12	25.35	3.10
IVд	89	34-35	48.86	7.10	25.42	3.05
IVе	88	143-144	52.74	5.73	29.10	3.35
IVж	88	174-175	53.78	6.19	28.06	3.20
IVз	85	131-132	59.91	5.78	23.95	2.87
IVи	89	206-207	59.88	5.80	24.01	2.90
IVк	88	151-152	57.89	5.50	25.29	3.06
IVл	88	145-146	57.95	5.74	25.54	2.99
IVм ^a	86	115-116	50.04	5.38	27.68	3.25
IVн ^б	87	52-53	43.44	4.65	23.95	2.84
IVо ^а	89	148-149	43.37	4.46	24.10	2.78
IVп ^г	88	160-161	39.20	4.23	21.62	2.55
IVр ^д	86	207-208	48.52	4.67	21.39	2.43
IVс	87	157-158	50.45	5.68	27.88	3.24
IVт	88	154-155	52.86	6.19	26.09	3.02
IVу	88	122-123	57.91	5.64	23.23	2.87
IVф	87	45-46	52.99	5.73	26.05	3.14
IVх	86	43-44	54.07	6.10	25.18	3.02
IVц	88	219-220	49.86	5.03	25.80	2.98
IVч	89	306-307	49.97	5.25	25.96	3.02
IVш	85	146-147	52.20	5.96	24.23	2.85
IVщ	85	63-64	54.21	6.18	22.78	2.57
IVы	89	187-188	52.86	5.24	24.45	6.08
VIIa	53	307-308	62.71	6.28	19.65	2.26
VIIб	59	336-337	62.63	6.22	19.74	2.41

Продолжение таблицы 42.

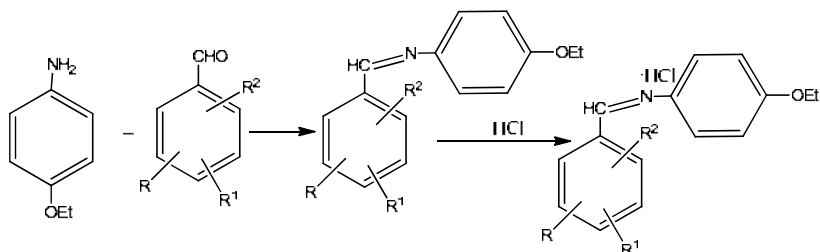
№	Формула	Вычислено, %				М	
		С	Н	В	Н	найден о	вычис.
III	$C_{10}H_{16}B_{10}O_3$	41.08	5.52	36.98	-	284.6	292.3
IVa	$C_{28}H_{53}B_{10}NO_2$	61.84	9.82	19.88	2.58	527.4	543.8
IVб	$C_{22}H_{35}B_{10}NO_2$	58.25	7.78	23.83	3.09	444.0	453.6
IVв	$C_{16}H_{27}B_{10}NO_4$	47.39	6.71	26.66	3.45	391.5	405.5
IVг	$C_{17}H_{29}B_{10}NO_4$	48.67	6.97	25.77	3.34	407.6	419.5
IVд	$C_{17}H_{29}B_{10}NO_4$	48.67	6.97	25.77	3.34	412.1	419.5
IVе	$C_{16}H_{21}B_{10}NO_2$	52.30	5.76	29.42	3.81	359.2	367.5
IVж	$C_{17}H_{23}B_{10}NO_2$	53.52	6.08	28.34	3.67	373.2	381.5
IVз	$C_{22}H_{25}B_{10}NO_2$	59.57	5.68	24.37	3.16	428.3	443.6
IVи	$C_{22}H_{25}B_{10}NO_2$	59.57	5.68	24.37	3.16	435.0	443.6
IVк	$C_{20}H_{23}B_{10}NO_2$	57.53	5.55	25.89	3.35	406.7	417.5
IVл	$C_{20}H_{23}B_{10}NO_2$	57.53	5.55	25.89	3.35	411.2	417.5
IVм ^а	$C_{16}H_{20}B_{10}FNO_2$	49.86	5.23	28.05	3.63	369.8	385.4
IVн ^б	$C_{16}H_{20}B_{10}BrNO_2$	43.05	4.52	24.22	3.14	431.9	446.4
IVо ^в	$C_{16}H_{20}B_{10}BrNO_2$	43.05	4.52	24.22	3.14	436.1	446.4
IVп ^г	$C_{16}H_{20}B_{10}INO_2$	38.95	4.09	21.91	2.84	482.0	493.4
IVр ^д	$C_{20}H_{22}B_{10}BrNO_2$	48.39	4.47	21.78	2.82	481.8	496.4
IVс	$C_{16}H_{21}B_{10}NO_3$	50.12	5.52	28.19	3.65	372.4	383.5
IVт	$C_{18}H_{25}B_{10}NO_3$	52.54	6.12	26.27	3.40	403.5	411.5
IVу	$C_{22}H_{25}B_{10}NO_3$	57.50	5.48	23.53	3.05	443.7	459.6
IVф	$C_{18}H_{23}B_{10}NO_3$	52.80	5.66	26.40	3.42	397.6	409.5
IVх	$C_{19}H_{25}B_{10}NO_3$	53.88	5.95	25.53	3.31	415.2	423.5
IVц	$C_{17}H_{21}B_{10}NO_4$	49.62	5.14	26.27	3.40	422.7	411.5
IVч	$C_{17}H_{21}B_{10}NO_4$	49.62	5.14	26.27	3.40	423.0	411.5
IVш	$C_{19}H_{25}B_{10}NO_4$	51.92	5.73	24.60	3.19	429.5	439.5
IVщ	$C_{21}H_{29}B_{10}NO_4$	53.94	6.25	23.12	3.00	449.7	467.6
IVы	$C_{20}H_{24}B_{10}N_2O_3$	52.52	5.10	24.88	6.45	426.1	434.5
VIIa	$C_{28}H_{33}B_{10}N_2O_3$	62.32	6.16	20.03	2.60	520.4	539.7
VIIб	$C_{28}H_{33}B_{10}N_2O_3$	62.32	6.16	20.03	2.60	524.2	539.7

Примечания. а) Найдено F, %: 4.12. Вычислено F, %: 4.93. б) Найдено Br, %: 17.73. Вычислено Br, %: 17.90. в) Найдено Br, %: 17.64. Вычислено Br, %: 17.90. г) Найдено I, %: 25.08. Вычислено I, %: 25.72. д) Найдено Br, %: 15.76. Вычислено Br, %: 16.10.

3.36. (*E*)-4-этоксифенилиминометиларилы и их гидрохлориды

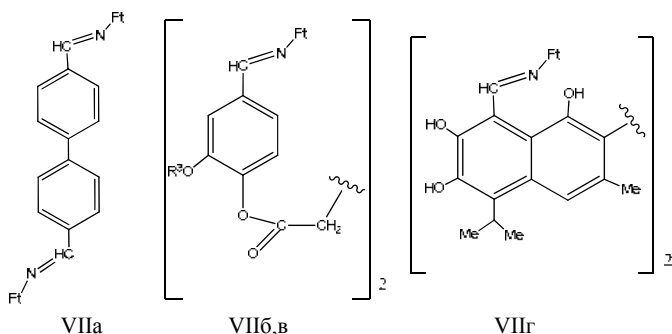
n-Фенетидин (4-этоксанилин) (I) приобрел особое значение как исходный материал для получения целого ряда противолихорадочных, жаропонижающих и антиневралгических средств, начиная с фенаcetина (ацетил-*n*-фенетидина), полученного еще в 1887 г. [201].

Описан препаративный метод синтеза новых производных (*E*)-4-этоксифенилиминометиларилы (IIIa-ц, IVa-к, VIIa-г), полученных конденсацией *n*-фенетидина (I) с ароматическими альдегидами (II): бензальдегидом, анисовым и вератровым альдегидами, исходными и замещенными альдегидами ванилинового ряда, 4,4'-диформилбифенилом и госсиполом [2,2'-ди-(1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-нафтаальдегидом]. Синтез проводили в абсолютном метаноле при температуре кипения растворителя, выход (IIIa-ц, IVa-к, VIIa-г) составлял 87-93%.



I II IIIa-ц, IVa-к Va-ц, VIa-к

III, V, R = R¹ = R² = H (а); R = R¹ = H, R² = 4-(HO) (б), 4-(MeO) (в); R = H, R¹ = 2-(HO), R² = 4-(HO) (г), 3-(MeO) (д); R = H, R¹ = 3-(HO), R² = 4-(MeO) (е); R = H, R¹ = 3-(MeO), R² = 4-(HO) (ж), R² = 4-(MeO) (з); R = 3-(MeO), R¹ = 4-(MeO), R² = 6-(Br) (и); R = H, R¹ = 3-(MeO), R² = 4-(MeCO₂) (к), 4-(EtCO₂) (л), 4-(PrCO₂) (м), 4-(*i*-PrCO₂) (н), 4-(BuCO₂) (о), 4-(*i*-BuCO₂) (п), 4-[Me(CH₂)₈CO₂] (р), 4-[Me(CH₂)₁₁CO₂] (с), 4-[Me(CH₂)₁₆CO₂] (т), 4-(C₆H₅CO₂) (у), 4-(2,4-Cl₂C₆H₃CO₂) (ф), 4-(MeOCO₂) (х), 4-(1-AdCO₂) (и); IV, VI, R = H, R¹ = 3-(EtO), R² = 4-(HO) (а), 4-(MeO) (б), 4-(MeCO₂) (в), 4-(EtCO₂) (г), 4-(PrCO₂) (д), 4-(*i*-PrCO₂) (е), 4-(BuCO₂) (ж), 4-(*i*-BuCO₂) (з), 4-(C₆H₅CO₂) (и), 4-(4-MeC₆H₄CO₂) (к).



VIIa-г, Ft = 4-EtOC₆H₄, R³ = Me (б), Et (в).

Взаимодействием одноосновных азометинов (IIIa-ц, IVa-к) с газообразным хлористым водородом в абсолютном эфире были получены соответствующие гидрохлориды 4-этоксифенилиминометилариллов (Va-ц, VIa-к) с выходом 89-95%. В разработанных условиях не наблюдалось побочных реакций гидролиза боковых сложноэфирных групп соединений (Vк-ц, VIв-к). Получить гидрохлориды двухосновных азометинов (VIIa-г) не удалось из-за их низкой растворимости в эфире и бензоле.

Синтезированные соединения (IIIa-ц, IVa-к, Va-ц, VIa-к, VIIa-г) представляют собой устойчивые желтые или оранжевые кристаллические вещества, имеющие четкую температуру плавления (Таблицы 43 и 44). Азометины (IIIa-ц, IVa-к) растворимы в эфире, бензоле, хлороформе и ДМСО и не растворимы в воде. Гидрохлориды (Va-ц, VIa-к) не растворимы в неполярных апротонных растворителях, но растворимы в спиртах, ацетоне, ДМСО и, умеренно – в воде. Это обстоятельство делает удобным и перспективным исследование их биологической активности [7, 103].

В ИК спектрах азометинов (IIIa-ц, IVa-к, VIIa-г) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см⁻¹): CH_{аром.} – 3100-3030, 880-690; CH_{алиф.} – 2980-2850; C=O_{эфирн.} – 1770-1720 (IIIк-ц, IVв-к, VIIв,г); C=C_{аром.} – 1610-1460; C=N – 1630-1615; C–O – 1275-1020 и отсутствовала полоса поглощения C=O_{альдегид.} – 1700-1680, характерная для исходных бензальдегидов (II). В ИК спектрах гидрохлоридов оснований Шиффа (Va-ц, VIa-к) дополнительно присутствовали полосы поглощения: N⁺H – 2750-2250; C=N⁺ – 1670-1650. В ИК спектрах гидрохлоридов (Vк-ц, VIв-к) присутствовали полосы поглощения C=O_{эфирн.}, положение и интенсивность которых практически не изменились по сравнению с исходными азометинами (IIIк-ц, IVв-к).

В ЯМР ¹H спектрах азометинов (IIIa-ц, IVa-к, VIIa-г) присутствовали следующие сигналы протонов фрагмента *n*-фенетидина (δ , м.д.): 1.2-1.7 (т, Me), 3.8-4.3 (к, CH₂), 6.7-7.4 (м, C₆H₄), 8.4-8.7 (с, HC=N), что указывает на их (*E*)-конфигурацию [4]; сигналы протонов группы (MeO) проявлялись в виде синглета в диапазоне 3.8-4.0 м.д. (IIIв,д-ц, IVб, VIIб); сигналы протонов группы (EtO) – в

интервале 1.2-1.7 (т, Me) и 3.8-4.3 (к, CH₂) (IVа-к, VIIв). В ЯМР ¹H спектрах гидрохлоридов (Va-ц, VIа-к) наблюдались сигналы протонов в области 10.0-10.2 (с, HC=N⁺) и 10.1-11.2 (уш. с, HN⁺Cl⁻).

В ИК и ЯМР ¹H спектрах соединений (IIIа-ц, IVа-к, Va-ц, VIа-к, VIIа-г) присутствовали полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие всех соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп [1-7].

(Е)-4-этоксифенилиминометиларилы (IIIа-ц, IVа-к). Раствор 5 ммоль *n*-фенетидина (I) и 5 ммоль соответствующего ароматического альдгида (II) в 40 мл абсолютного метанола кипятили 30-45 мин. Раствор охлаждали до 0-5°C. Азометины отфильтровывали через стеклянный пористый фильтр, остаток промывали холодным метанолом, сушили на воздухе 6-8 ч.

Бисазометины (VIIа-г). Раствор 10 ммоль *n*-фенетидина (I) и 5 ммоль соответствующего двухосновного ароматического альдгида (II) в 50 мл абсолютного метанола кипятили 45 мин. Продукты выделяли аналогично азометинам (IIIа-ц, IVа-к).

Таблица 43.
Свойства азометинов (IIIа-ц, IVа-к, VIIа-г).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Формула
			С	Н	Н	
IIIа	87	75-76	80.23	6.85	5.89	C ₁₅ H ₁₅ NO
IIIб	89	217-218	74.90	6.42	5.42	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂
IIIв	88	132-133	75.56	6.80	5.12	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂
IIIг	92	167-168	70.39	6.02	5.05	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃
IIIд	90	99-100	71.13	6.38	4.87	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃
IIIе	92	142-143	71.20	6.44	4.91	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃
IIIж	93	106-107	71.17	6.45	4.80	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃
IIIз	91	105-106	71.84	6.87	4.65	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃
IIIи ^а	88	117-118	56.51	5.14	3.67	C ₁₇ H ₁₈ BrNO ₃
IIIк	87	97-98	69.20	6.19	4.21	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄
IIIл	87	90-91	70.03	6.56	3.95	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄
IIIм	88	57-58	70.64	6.95	3.88	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄
IIIн	90	85-86	70.72	6.83	3.75	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄
IIIо	90	74-75	71.38	7.19	3.65	C ₂₁ H ₂₅ NO ₄
IIIп	91	77-78	71.25	7.10	3.86	C ₂₁ H ₂₅ NO ₄
IIIр	87	65-66	73.57	8.36	3.20	C ₂₆ H ₃₅ NO ₄
IIIс	89	57-58	74.90	8.84	2.67	C ₂₉ H ₄₁ NO ₄
IIIг	91	73-74	76.18	9.65	2.18	C ₃₄ H ₅₁ NO ₄

IIIy	90	146-147	73.84	5.72	3.28	C ₂₃ H ₂₁ NO ₄
IIIф ⁰	92	114-115	62.41	4.33	2.80	C ₂₃ H ₁₉ Cl ₂ NO ₄
IIIx	90	107-108	65.86	5.92	3.85	C ₁₈ H ₁₉ NO ₅
IIIц	88	156-157	77.00	6.68	2.64	C ₃₀ H ₃₁ NO ₄
IVa	90	109-110	71.86	6.78	4.62	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃
IVб	89	101-102	72.18	7.21	4.48	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃
IVв	93	88-89	69.92	6.51	4.03	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄
IVг	92	77-78	70.56	7.03	3.86	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄
IVд	91	83-84	71.15	7.16	3.81	C ₂₁ H ₂₅ NO ₄
IVе	90	93-94	71.06	7.22	3.60	C ₂₁ H ₂₅ NO ₄
IVж	89	73-74	71.87	7.40	3.29	C ₂₂ H ₂₇ NO ₄
IVз	88	84-85	71.70	7.51	3.52	C ₂₂ H ₂₇ NO ₄
IVи	90	138-139	74.25	6.14	3.28	C ₂₄ H ₂₃ NO ₄
IVк	90	155-156	74.15	6.38	3.06	C ₂₅ H ₂₅ NO ₄
VIIa	89	205-206	80.48	6.19	5.78	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₂
VIIб	90	204-205	69.47	6.03	4.40	C ₃₆ H ₃₆ N ₂ O ₈
VIIв	91	171-172	70.13	6.28	3.87	C ₃₈ H ₄₀ N ₂ O ₈
VIIг	87	282-283	73.50	6.36	3.38	C ₄₆ H ₄₈ N ₂ O ₈

Продолжение таблицы 43.

№	Вычислено, %			M	
	С	Н	N	найдено	вычисл.
IIIa	79.97	6.71	6.22	219	225
IIIб	74.67	6.27	5.81	234	241
IIIв	75.27	6.71	5.49	246	255
IIIг	70.02	5.88	5.44	251	257
IIIд	70.83	6.32	5.16	262	271
IIIе	70.83	6.32	5.16	264	271
IIIж	70.83	6.32	5.16	266	271
IIIз	71.56	6.71	4.91	279	285
IIIи ^a	56.06	4.98	3.85	357	364
IIIк	68.99	6.11	4.47	306	313
IIIл	69.71	6.47	4.28	319	327
IIIм	70.36	6.79	4.10	333	341
IIIн	70.36	6.79	4.10	336	341
IIIо	70.96	7.09	3.94	348	355
IIIп	70.96	7.09	3.94	346	355
IIIр	73.38	8.29	3.29	409	426
IIIс	74.48	8.84	3.00	450	468

IIIг	75.94	9.56	2.60	527	538
IIIу	73.58	5.64	3.73	366	375
IIIф ^о	62.17	4.31	3.15	431	444
IIIх	65.64	5.81	4.25	322	329
IIIц	76.73	6.65	2.98	456	470
IVа	71.56	6.71	4.91	276	285
IVб	72.22	7.07	4.68	284	299
IVв	69.71	6.47	4.28	322	327
IVг	70.36	6.79	4.10	332	341
IVд	70.96	7.09	3.94	348	355
IVе	70.96	7.09	3.94	346	355
IVж	71.52	7.37	3.79	361	369
IVз	71.52	7.37	3.79	363	369
IVи	74.02	5.95	3.60	382	389
IVк	74.42	6.25	3.47	389	403
VIIа	80.33	6.29	6.25	не раств.	449
VIIб	69.22	5.81	4.48	603	625
VIIв	69.92	6.18	4.29	640	653
VIIг	73.00	6.39	3.70	не раств.	757

Примечание. а) Найдено Br, %: 21.46. Вычислено Br, %: 21.94.

б) Найдено Cl, %: 15.58. Вычислено Cl, %: 15.96.

Таблица 44.

Свойства гидрохлоридов (Va-ц, VIa-к).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			
			C	H	Cl	N
Va	91	112-113	69.24	6.28	13.10	5.14
Vб	92	229-230	65.09	5.73	12.22	4.86
Vв	90	192-193	66.13	6.08	12.04	4.66
Vг	93	134-135	61.50	5.28	11.70	4.45
Vд	94	177-178	62.81	6.10	11.19	4.30
Ve	93	184-185	62.19	5.99	11.40	4.21
Vж	93	119-120	62.60	6.05	11.28	4.62
Vз	89	237-238	63.78	6.41	10.59	4.03
Vi	90	189-190	51.15	4.22	28.60	3.23
Vк	94	197-198	62.12	5.48	10.19	3.68
Vл	94	176-177	63.20	6.18	9.31	3.44
Vм	93	168-169	63.93	6.45	9.02	3.73
Vн	92	177-178	63.84	6.61	8.99	3.36

V _o	95	163-164	64.65	6.40	8.73	3.25
V _п	93	169-170	64.10	6.92	8.87	3.19
V _p	93	157-158	67.88	8.04	7.18	2.76
V _c	94	151-152	69.54	8.57	6.65	2.41
V _т	92	84-85	71.37	9.35	5.80	2.07
V _y	92	221-222	67.39	5.46	8.19	3.20
V _ф	90	203-204	57.82	4.18	21.91	2.66
V _x	89	186-187	59.45	5.73	9.58	3.47
V _ц	91	206-207	71.53	6.41	6.86	2.53
V _{la}	90	117-118	63.56	6.38	10.62	3.99
V _{lб}	93	223-224	64.58	6.47	10.23	3.85
V _{lv}	93	173-174	62.95	6.24	9.51	3.54
V _{lг}	92	183-184	63.49	6.61	9.18	3.37
V _{ld}	92	180-181	64.76	6.92	8.46	3.22
V _{le}	93	188-189	64.25	6.78	8.59	3.15
V _{lj}	92	161-162	65.65	7.09	8.34	3.05
V _{lz}	95	169-170	65.70	7.24	8.19	3.41
V _{ли}	94	191-192	68.11	5.43	8.38	2.92
V _{lk}	90	205-206	68.72	6.13	7.76	2.84

Продолжение таблицы 44.

№	Формула	Вычислено, %			
		C	H	Cl	N
V _a	C ₁₅ H ₁₆ ClNO	68.83	6.16	13.54	5.35
V _б	C ₁₅ H ₁₆ ClNO ₂	64.87	5.81	12.76	5.04
V _в	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₂	65.86	6.22	12.15	4.80
V _г	C ₁₅ H ₁₆ ClNO ₃	61.33	5.49	12.07	4.77
V _д	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₃	62.44	5.89	11.52	4.55
V _е	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₃	62.44	5.89	11.52	4.55
V _ж	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₃	62.44	5.89	11.52	4.55
V _з	C ₁₇ H ₂₀ ClNO ₃	63.45	6.26	11.02	4.35
V _и	C ₁₇ H ₁₉ BrClNO ₃	50.96	4.78	28.79	3.50
V _к	C ₁₈ H ₂₀ ClNO ₄	61.80	5.76	10.13	4.00
V _л	C ₁₉ H ₂₂ ClNO ₄	62.72	6.09	9.74	3.85
V _м	C ₂₀ H ₂₄ ClNO ₄	63.57	6.40	9.38	3.71
V _н	C ₂₀ H ₂₄ ClNO ₄	63.57	6.40	9.38	3.71
V _о	C ₂₁ H ₂₆ ClNO ₄	64.36	6.69	9.05	3.57
V _п	C ₂₁ H ₂₆ ClNO ₄	64.36	6.69	9.05	3.57
V _p	C ₂₆ H ₃₆ ClNO ₄	67.59	7.85	7.67	3.03

Vc	C ₂₉ H ₄₂ ClNO ₄	69.10	8.40	7.03	2.78
Vt	C ₃₄ H ₅₂ ClNO ₄	71.11	9.13	6.17	2.44
Vy	C ₂₃ H ₂₂ ClNO ₄	67.07	5.38	8.61	3.40
Vф	C ₂₃ H ₂₀ Cl ₃ NO ₄	57.46	4.19	22.12	2.91
Vx	C ₁₈ H ₂₀ ClNO ₅	59.10	5.51	9.69	3.83
Vц	C ₃₀ H ₃₂ ClNO ₄	71.21	6.37	7.01	2.77
VIa	C ₁₇ H ₂₀ ClNO ₃	63.45	6.26	11.02	4.35
VIб	C ₁₈ H ₂₂ ClNO ₃	64.38	6.60	10.56	4.17
VIв	C ₁₉ H ₂₂ ClNO ₄	62.72	6.09	9.74	3.85
VIг	C ₂₀ H ₂₄ ClNO ₄	63.57	6.40	9.38	3.71
VIд	C ₂₁ H ₂₆ ClNO ₄	64.36	6.69	9.05	3.57
VIе	C ₂₁ H ₂₆ ClNO ₄	64.36	6.69	9.05	3.57
VIж	C ₂₂ H ₂₈ ClNO ₄	65.10	6.95	8.73	3.45
VIз	C ₂₂ H ₂₈ ClNO ₄	65.10	6.95	8.73	3.45
VIи	C ₂₄ H ₂₄ ClNO ₄	67.68	5.68	8.32	3.29
VIк	C ₂₅ H ₂₆ ClNO ₄	68.25	5.96	8.06	3.18

Гидрохлориды 4-этоксифенилминиметилариллов (Va-ц, VIa-к). Через охлажденный до 0-5°C раствор 1 ммоль азометина (IIIa-ц, IVa-к) в 30-50 мл абсолютного эфира барботировали сухой хлористый водород [5] в течении 10-15 мин. Выпавший обильный осадок целевых гидрохлоридов (Va-ц, VIa-к) отфильтровывали через стеклянный пористый фильтр, остаток промывали холодным эфиром, сушили на воздухе 3-4 ч.

Более подробно материалы подглавы 3.36. изложены в работе [271].

3.37. Изоксазолсодержащие производные бензальдегидов ванилинового ряда

Изоксазольный гетероцикл входит в состав молекул широкого круга веществ, обладающих биологической активностью [272-274]. Ванилин и некоторые замещенные бензальдегиды, также обладают биологическим действием, в частности, ингибируют ДНК-протеинкиназу и регулируют репарацию поврежденной ДНК по механизму NHEJ (non-homologous DNA end-joining) [116].

Цель нашей работы заключалась в получении производных, содержащих в одной молекуле остатки замещенных бензальдегидов и изоксазольный гетероцикл и представляющих интерес для биоиспытаний.

В качестве бензальдегидов были выбраны *n*-гидроксibenзальдегид, ванилин, изованилин, *o*-ванилин и ванилаль. Введение изоксазольного фрагмента в целевые продукты осуществляли с использованием 5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновых кислот (I,II), которые получали на основе соответствующих

доступных 3-гидроксииминометил-5-фенил(*n*-толил)изоксазолов (III,IV) по методике [275].

Реакцией 5-арилизоксазолилоксимов (III,IV) с уксусным ангидридом в пиридине были получены соответствующие 5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбонитрилы (V,VI), группа $C\equiv N$ которых далее была гидролизована в карбоксильную действием водно-спиртового раствора щелочи. Выходы изоксазолилнитрилов (V,VI) составляли 91-98%, изоксазолилкарбоновых кислот (I,II) - 78-88%. Установлено, что существенное влияние на выход нитрилов оказывают примеси воды в реакционной среде, приводящие к образованию в качестве побочного продукта амида изоксазолкарбоновой кислоты.

Состав и структура синтезированных продуктов (I,II,V,VI) установлены на основании данных элементного анализа, ИК, ЯМР 1H , ^{13}C и масс-спектров. В ИК спектрах нитрилов (V,VI) присутствуют полосы поглощения связи $C\equiv N$ с частотами 2254-2257 cm^{-1} , а в спектрах карбоновых кислот (I,II) наблюдаются полосы колебаний карбоксильной группы в области 1707 cm^{-1} . В спектрах ЯМР ^{13}C нитрилов (V,VI) атом углерода группы $C\equiv N$ характеризует сигнал в области 110 м.д., который исчезает в спектрах кислот (I,II), при этом появляется характерный сигнал карбоксильной группы в области 171 м.д. В масс-спектрах соединений (I,II,V,VI) присутствуют пики молекулярных ионов и продуктов их последовательной фрагментации.

Действием на кислоты (I,II) тионилхлорида были получены их хлорангидриды (VII,VIII), последующими реакциями которых с *n*-гидроксibenзальдегидом, ванилином, изованилином, *o*-ванилином и ванилаем в диэтиловом эфире в присутствии эквимолярного количества триэтиламина с выходами 84-93% синтезированы соответствующие сложные эфиры (IX-XVIII).

В ИК спектрах полученных эфиров (IX-XVIII), наряду с полосами поглощения $C=O$ связей сложноэфирных групп с частотами 1748-1765 cm^{-1} , присутствуют полосы поглощения $C=O$ связей альдегидных остатков в области 1679-1702 cm^{-1} . В спектрах ЯМР 1H наблюдаются сигналы алкоксигрупп (δ 3.87-4.16 м.д.), ароматических протонов (δ 7.13-8.01 м.д.) и альдегидных групп (δ 9.89-10.22 м.д.), отсутствующие в спектрах исходных хлорангидридов. В спектрах ЯМР ^{13}C сложных эфиров (IX-XVIII) сигнал атома углерода альдегидной группы проявляется в более слабом поле по сравнению с сигналом карбонильного фрагмента сложноэфирной группировки. В масс-спектрах продуктов (IX-XVIII) присутствуют пики молекулярных ионов.

Синтезированные эфиры ванилинового ряда содержат альдегидную группу, что позволяет использовать их в получении азометинов. Ранее было показано, что азометины ванилинового ряда с изотиазольным фрагментом в молекуле и продукты их восстановления в соответствующие амины являются эффективными синергистами неоникотиноидного инсектицида Кербер [6]. Была поставлена цель синтезировать гетероаналоги этих синергистов, в молекулах которых изотиазольный гетероцикл заменен на изоксазольный.

Получение азометинов осуществляли конденсацией эфиров (IX-XVIII) с ароматическими аминами (*n*-фениланилином, *n*-броманилином и *o*-аминофенолом) в условиях кипячения в бензоле с удалением образующейся воды. Распространенная и широко используемая методика синтеза азометинов в среде безводного метанола [5] оказалась в нашем случае непригодной, т.к. процесс сопровождался перэтерификацией и приводил к метиловым эфирам 5-фенил- и 5-(*n*-толил)изоксазолкарбоновых кислот (I,II). Реакция в бензоле протекала с сохранением сложноэфирной группы, заканчивалась за 1.5 ч, выход азометинов составлял 70-77%. Полученные основания Шиффа (XIX-XXXIX) были идентифицированы на основании данных ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров, элементного анализа и определения молекулярной массы криоскопическим методом.

В ИК спектрах продуктов (XIX-XXXIX) отсутствуют полосы поглощения связи $\text{C}=\text{O}$ альдегидной группы в области 1679–1702 cm^{-1} и наблюдаются полосы поглощения связи $\text{C}=\text{N}$ азометинового фрагмента с частотами 1620–1636 cm^{-1} .

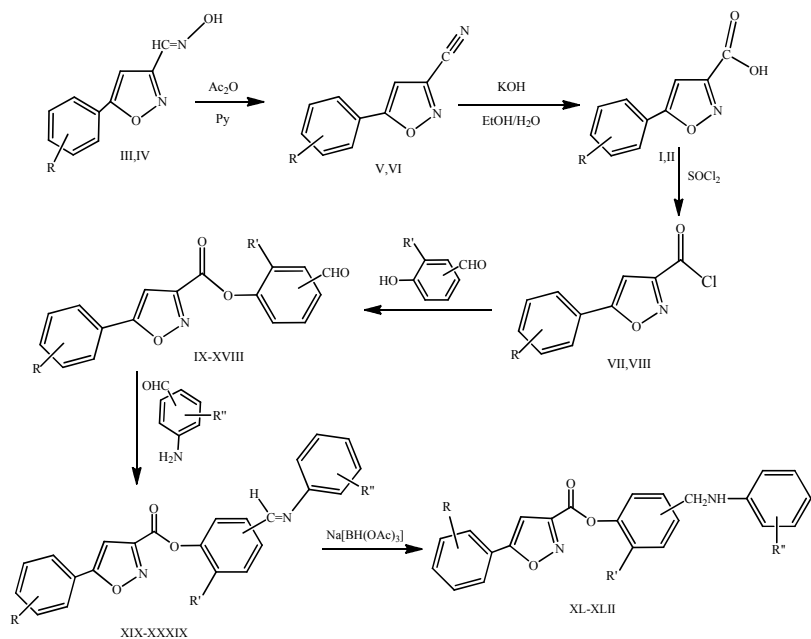
В спектрах ЯМР ^1H азометинов (XIX-XXXIX) исчезают сигналы альдегидных групп в области 9.89–10.21 м.д. и появляются синглеты с химическими сдвигами 8.34–8.77 м.д., что характерно для *E*-конфигурации азометинового фрагмента $\text{CH}=\text{N}$, поскольку химический сдвиг протона в *Z*-изомера обычно находится в более слабом поле в результате попадания его в область дезэкранирования бензольного кольца. В ЯМР ^1H спектрах производных аминифенола наблюдаются также уширенные синглеты групп OH в области 8.85–11.98 м.д.

В спектрах ЯМР ^{13}C количество и положение сигналов углеродсодержащих группировок соответствует структурам молекул азометинов.

Азометины (XXII, XXIV, XXV) далее были подвергнуты мягкому восстановлению триацетоксиборгидридом натрия $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ в бензоле при температуре 20-23°C. Процесс восстановления азометинов в соответствующие вторичные амины (XL-XLII) протекал селективно и завершался за 18-20 ч. Выход вторичных аминов (XL-XLII) составлял 85-90%, и при этом не наблюдалось побочных реакций восстановления сложноэфирных групп.

Синтезированные амины (XL-XLII) были идентифицированы на основании данных ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров, элементного анализа и определения молекулярной массы криоскопическим методом. Наличие аминогрупп в структуре продуктов подтверждают полосы поглощения в ИК спектрах с частотами 3399-3420 cm^{-1} и уширенные синглеты в спектрах ЯМР ^1H с δ 4.12-4.44 м.д., а также синглеты CH_2N групп в области 4.25-4.35 м.д.

Синтезированные соединения проходят биотестирование в качестве потенцирующих агентов инсектицидов и ингибиторов ферментов в процессах репарации ДНК [119].



$R = H$ (I, III, V, VII, IX-XIII, XIX-XXXI, XL-XLII), 4-Me (II, IV, VI, VIII, XIV-XVIII, XXXII-XXXIX); $R' = H$ (XIX, XX), 2-MeO (XXI-XXIX, XXXII-XXXVII, XL-XLII), 2-EtO (XXX, XXXI, XXXVIII, XXXIX); $R'' =$ 4-Ph (XIX, XXI, XXIV, XXVII, XXX, XXXII, XXXIV, XXXVI, XXXVIII, XL, XLI), 4-Br (XXII, XXV, XXVIII, XXXIII, XXXV, XXXVII, XXXIX, XLII), 2-OH (XX, XXIII, XXVI, XXIX, XXXI); для IX-XLII: 4-CHO (IX, X, XIII, XIV, XV, XVIII), 5-CHO (XI, XVI), 6-CHO (XII, XVII); 4-CH=N-C₆H₄-R'' (XIX-XXIII, XXX-XXXIII, XXXVIII-XL), (XXIV-XXVI, XXXIV, XXXV, XLI, XLII), 6-CH=N-C₆H₄-R'' (XXVII-XXIX, XXXVI, XXXVII)

5-Арилизоксазол-3-карбонитрилы (V, VI). К раствору 50 ммоль 5-арил-3-гидроксииминотетразола (III, IV) в 20 мл безводного пиридина добавляли при перемешивании 75 ммоль уксусного ангидрида, и смесь перемешивали 7 ч при 90-95°C, после чего выливали в воду, подкисляли соляной кислотой до pH 5, образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из смеси гексан – хлороформ 2:1.

5-Фенилизоксазол-3-карбонитрил (V). Выход 91%, т.пл. 89-91°C. ИК спектр, см⁻¹: 2254 (C≡N), 1609, 1588, 1563, 1490 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.82 с (1H, изоксазол), 7.53 м (3Hаром.), 7.79 м (2Hаром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 101.51 (CHизокс.), 110.10 (C≡N), 126.12 (2CHаром.), 129.41 (2CHаром.), 131.71 (1CHаром.), 125.46, 140.10, 172.67 (3Счетв.). Найдено, %: C 70.33; H 3.68; N 16.57. $[M]^+$ 170. C₁₀H₆N₂O. Вычислено, %: C 70.58; H 3.55; N 16.46. M 170.17.

5-(*n*-Толил)изоксазол-3-карбонитрил (VI). Выход 98%, т.пл. 98-100°C. ИК спектр, см⁻¹: 2257 (C≡N), 1610, 1589, 1563, 1505 (C=C, C=N),. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.43 с (3H, Me), 6.76 с (1H, изоксазол), 7.31 д (2Наром., ³J 8 Гц), 7.67 д (2Наром., ³J 8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.72 (Me), 101.03 (СНизокс.), 110.31 (C≡N), 126.18 (2СНаром.), 130.20 (2СНаром.), 122.88, 140.12, 142.48, 172.98 (4Счетв.). Найдено, %: C 71.89; H 4.52; N 15.47. [M]⁺ 184. C₁₁H₈N₂O. Вычислено, %: C 71.73; H 4.38; N 15.21. M 184.19

3-Арилизоксазол-5-карбоновые кислоты (I,II). К раствору 10.85 ммоль соответствующего нитрила (V,VI) в 30 мл этанола добавляли 1.3 г (23.17 ммоль) КОН в 20 мл воды, нагревали до кипения и перемешивали до прекращения выделения аммиака, после чего выливали в воду и подкисляли соляной кислотой до pH 3. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из хлороформа.

3-Фенилизоксазол-5-карбоновая кислота (I). Выход 78%, т.пл. 163-165°C. ИК спектр, см⁻¹: 1707 (C=O), 1609, 1570, 1503 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7.21 с (1H, изоксазол), 7.53 м (3Наром.), 7.91 м (2Наром.), 11.79 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 100.45 (СНизокс.), 125.92 (2СНаром.), 129.37(2СНаром.), 130.90 (1СНаром.), 126.89, 157.49, 160.31 (3Счетв.), 171.54 (COOH). Найдено, %: C 63.73; H 3.98; N 7.65. [M]⁺ 189. C₁₀H₇NO₃. Вычислено, %: C 63.49; H 3.73; N 7.40. M 189.17

3-(*n*-Толил)изоксазол-5-карбоновая кислота (II). Выход 88%, т.пл. 189-191°C. ИК спектр, см⁻¹: 1707 (C=O) , 1612, 1593, 1492 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.36 с (3H, Me), 7.12 с (1H, изоксазол), 7.33 д (2Наром., ³J 8 Гц), 7.78 д (2Наром., ³J 8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.67 (Me), 99.82 (СНизокс.), 125.87 (2СНаром.), 129.95 (2СНаром.), 124.21, 141.28, 157.44, 160.42 (4Счетв.), 171.71 (COOH). Найдено, %: C 65.25; H 4.79; N 6.97. [M]⁺ 203. C₁₁H₉NO₃. Вычислено, %: C 65.02; H 4.46; N 6.89. M 203.19.

Хлорангидриды 5-арилизоксазол-3-карбоновых кислот (VII,VIII). Смесь 14.87 ммоль кислоты (I,II) и 75.12 ммоль тионилхлорида кипятили 4 ч, после чего избыток тионилхлорида удаляли в вакууме, твердый остаток перекристаллизовывали из гексана.

Хлорангидрид 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты (VII). Выход 98%, т.пл. 89-91°C. ИК спектр, см⁻¹: 1763 (C=O), 1606, 1571, 1498 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.96 (1H, изоксазол), 7.52 м (3Наром.), 7.81 м (2Наром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 99.51 (СНизокс.), 126.13 (2СНаром.), 129.44 (2СНаром.), 131.54 (1СНаром.), 126.62, 159.60, 160.84, (3Счетв.), 173.48 (COCl). Найдено, %: C 57.99; H 3.17; Cl 17.45; N 6.93. [M]⁺ 207. C₁₀H₆ClNO₂. Вычислено, %: C 57.85; H 2.91; Cl 17.08; N 6.75. M 207.61.

Хлорангидрид 5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (VIII). Выход 97%, т.пл. 102-104°C. ИК спектр, см⁻¹: 1766 (C=O), 1610, 1566, 1509 (C=C, C=N),. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.42 с (3H, Me), 6.88 (1H, изоксазол), 7.29 д (2Наром., ³J 8 Гц), 7.67 д (2Наром., ³J 8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.68 (Me),

98.91 (СНизокс.), 126.05 (2СНаром.), 130.10 (2СНаром.), 123.43, 142.10, 159.53, 160.84 (4Счетв.), 173.66 (С=О). Найдено, %: С 59.85; Н 3.79; Cl 16.32; N 6.57. $[M]^+$ 221. $C_{11}H_8ClNO_2$. Вычислено, %: С 59.61; Н 3.64; Cl 16.00; N 6.32. M 221.64.

Эфиры 5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновых кислот (IX-XVIII). К 10 ммоль альдегида (*n*-гидроксibenзальдегида, ванилина, изованилина, *o*-ванилина, ванилала) и 10 ммоль сухого триэтиламина, растворенных в 50 мл сухого диэтилового эфира при перемешивании добавляли порциями 10 ммоль соответствующего хлорангидрида 5-фенил(4-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (VII,VIII). Реакционную смесь оставляли на 24 ч при 20-23°C, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром, водой (3 x 200 мл) и насыщенным раствором $NaHCO_3$ (3 x 200 мл). Полученные продукты (IX-XVIII) сушили на воздухе при температуре 25-30°C 2-3 сут.

***n*-Формилфениловый эфир 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты (IX).** Выход 92%, т.пл. 145-146°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1749 (С=О сл.эфир.), 1697 (С=О альд.), 1598, 1572, 1502, 1439 (С=С, С=N), 1241, 1211, 1155, 1124 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7.08 с (1Низокс.), 7.47-8.01 м (9Наром.), 10.04 с (1Н, СНО). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 100.25 (СНизокс.), 122.32 (2СНаром.), 126.01 (2СНаром.), 129.27 (2СНаром.), 131.15 (СНаром.), 131.37 (2СНаром.), 126.30, 134.57, 154.52, 156.06, 157.84 (5Счетв.), 172.45 (С=О), 190.80 (СНО). Найдено, %: С 69.93; Н 3.88; N 4.27. $[M]^+$ 293. $C_{17}H_{11}NO_4$. Вычислено, %: С 69.62; Н 3.78; N 4.78. M 293.27.

Ванилиновый эфир 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты (X). Выход 90%, т.пл. 174-175°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1756 (С=О сл.эфир.), 1702 (С=О альд.), 1601, 1572, 1501 (С=С, С=N), 1276, 1225, 1145, 1123 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.92 с (3Н, MeO), 7.07 (1Низокс.), 7.39-7.86 м (8Наром.), 9.99 с (1Н, СНО). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.21 (CH₃), 100.37 (СНизокс.), 111.12 (СНаром.), 123.32 (СНаром.), 124.62 (СНаром.), 126.01 (2СНаром.), 129.24 (2СНаром.), 131.05 (СНаром.), 126.45, 135.81, 144.02, 151.87, 155.90, 157.26 (6Счетв.), 172.30 (С=О), 190.93 (СНО). Найдено, %: С 67.06; Н 4.12; N 4.05. $[M]^+$ 323. $C_{18}H_{13}NO_5$. Вычислено, %: С 66.87; Н 4.05; N 4.33. M 323.30.

Изованилиновый эфир 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты (XI). Выход 93%, т.пл. 162-163°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1749 (С=О сл.эфир.), 1684 (С=О альд.), 1610, 1582, 1572, 1510, 1444, 1433 (С=С, С=N), 1282, 1234, 1210, 1133, 1104 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.93 с (3Н, MeO), 7.07 (1Низокс.), 7.14-7.85 м (8Наром.), 9.89 с (1Н, СНО). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.37 (CH₃), 100.36 (СНизокс.), 112.32 (СНаром.), 123.34 (СНаром.), 125.99 (2СНаром.), 129.23 (2СНаром.), 130.68 (СНаром.), 131.03 (СНаром.), 126.45, 130.05, 139.52, 155.93, 156.12, 157.57 (6Счетв.), 172.25 (С=О), 189.81 (СНО). Найдено, %: С 67.15; Н 4.27; N 3.99. $[M]^+$ 323. $C_{18}H_{13}NO_5$. Вычислено, %: С 66.87; Н 4.05; N 4.33. M 323.30.

***o*-Ванилиновый эфир 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты (XII).** Выход 84%, т.пл. 126-127°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1759, 1751 (С=О сл.эфир.), 1698 (С=О альд.), 1606, 1582, 1571, 1484, 1443 (С=С, С=N), 1284, 1224, 1189, 1119 (С-

О). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.87 с (3H, MeO), 7.10 (1Низокс.), 7.27-7.85 м (8Наром.), 10.21 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.41 (CH_3), 100.45 (СНизокс.), 118.09 (СНаром.), 121.46 (СНаром.), 126.00 (2СНаром.), 127.54 (СНаром.), 129.22 (2СНаром.), 131.00 (СНаром.), 126.47, 129.08, 140.39, 151.61, 155.77, 157.55 (6Счетв.), 172.28 (C=O), 188.32 (CHO). Найдено, %: C 67.21; H 4.20; N 3.92. $[\text{M}]^+$ 323. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 66.87; H 4.05; N 4.33. *М* 323.30.

Ванилалевый эфир 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты (XIII). Выход 89%, т.пл. 106-107°C. ИК спектр, см^{-1} : 1760 (C=O сл.эфир.), 1701, 1689 (C=O альд.), 1600, 1578, 1505, 1435 (C=C, C=N), 1276, 1225, 1145, 1123 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.37 т (3H, Me), 4.16 кв (2H, CH_2O), 7.07 (1Низокс.), 7.40-7.86 м (8Наром.), 9.97 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.50 (CH_3), 64.83 (CH_2), 100.28 (СНизокс.), 112.09 (СНаром.), 123.24 (СНаром.), 124.39 (СНаром.), 125.99 (2СНаром.), 129.23 (2СНаром.), 131.03 (СНаром.), 126.44, 135.74, 144.28, 151.13, 155.92, 157.24 (6Счетв.), 172.24 (C=O), 190.98 (CHO). Найдено, %: C 68.03; H 4.55; N 3.88. $[\text{M}]^+$ 337. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 67.65; H 4.48; N 4.15. *М* 337.33.

***n*-Формилфениловый эфир 5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (XIV).** Выход 90%, т.пл. 188-189°C. ИК спектр, см^{-1} : 1750 (C=O сл.эфир.), 1701 (C=O альд.), 1597, 1510, 1446 (C=C, C=N), 1233, 1213, 1155, 1108 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.43 с (3H, Me), 7.02 с (1Низокс.), 7.31-8.0 м (8Наром.), 10.04 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.69 (CH_3), 99.78 (СНизокс.), 122.45 (2СНаром.), 126.07 (2СНаром.), 130.05 (2СНаром.), 131.49 (2СНаром.), 123.74, 134.67, 141.77, 154.67, 156.11, 158.04 (6Счетв.), 172.77 (C=O), 190.93 (CHO). Найдено, %: C 70.66; H 4.49; N 4.19. $[\text{M}]^+$ 307. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 70.35; H 4.26; N 4.56. *М* 307.30.

Ванилиновый эфир 5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (XV). Выход 88%, т.пл. 159-160°C. ИК спектр, см^{-1} : 1755 (C=O сл.эфир.), 1702, 1691 (C=O альд.), 1599, 1501, 1445, 1397 (C=C, C=N), 1274, 1220, 1142, 1120 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.42 с (3H, Me), 3.91 с (3H, MeO), 7.01 (1Низокс.), 7.30-7.74 м (7Наром.), 9.98 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.54 (CH_3), 56.19 (OCH_3), 99.77 (СНизокс.), 111.12 (СНаром.), 123.32 (СНаром.), 124.60 (СНаром.), 125.94 (2СНаром.), 129.90 (2СНаром.), 123.75, 135.78, 141.51, 144.03, 151.86, 155.82, 157.33 (7Счетв.), 172.49 (C=O), 190.94 (CHO). Найдено, %: C 68.01; H 4.55; N 3.79. $[\text{M}]^+$ 337. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 67.65; H 4.48; N 4.15. *М* 337.33.

Изованилиновый эфир 5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (XVI). Выход 90%, т.пл. 133-134°C. ИК спектр, см^{-1} : 1764 (C=O сл.эфир.), 1683 (C=O альд.), 1609, 1579, 1510, 1456, 1438 (C=C, C=N), 1279, 1261, 1206, 1138, 1111 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.42 с (3H, Me), 3.92 с (3H, MeO), 7.01 (1Низокс.), 7.13-7.84 м (7Наром.), 9.89 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.54 (CH_3), 56.37 (OCH_3), 99.76 (СНизокс.), 112.30 (СНаром.), 123.35 (СНаром.), 125.93 (2СНаром.), 129.90 (2СНаром.), 130.66 (СНаром.), 123.76, 130.03, 139.53, 141.50, 155.86, 156.13, 157.65 (7Счетв.), 172.46 (C=O), 189.82 (CHO). Найдено, %: C 67.99;

H 4.58; N 3.70. $[M]^+$ 337. $C_{19}H_{15}NO_5$. Вычислено, %: C 67.65; H 4.48; N 4.15. *M* 337.33.

***о*-Ванилиновый эфир 5-(*п*-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (XVII).** Выход 85%, т.пл. 159-160°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1765 (C=O сл.эфир.), 1697, 1679 (C=O альд.), 1611, 1585, 1487, 1450 (C=C, C=N), 1280, 1226, 1176, 1109 (C-O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.42 с (3H, Me), 3.87 с (3H, MeO), 7.04 (1Низокс.), 7.27-7.74 м (7Наром.), 10.22 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.53 (CH₃), 56.40 (OCH₃), 99.84 (СНизокс.), 118.08 (СНаром.), 121.34 (СНаром.), 125.95 (2СНаром.), 127.51 (СНаром.), 129.89 (2СНаром.), 123.79, 129.10, 140.51, 141.47, 151.61, 155.69, 157.62 (7Счетв.), 172.50 (C=O), 188.29 (CHO). Найдено, %: C 67.96; H 4.52; N 3.79. $[M]^+$ 337. $C_{19}H_{15}NO_5$. Вычислено, %: C 67.65; H 4.48; N 4.15. *M* 337.33.

Ванилалевый эфир 5-(*п*-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (XVIII). Выход 86%, т.пл. 134-135°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1748 (C=O сл.эфир.), 1701 (C=O альд.), 1602, 1504, 1434 (C=C, C=N), 1264, 1232, 1155, 1115 (C-O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.37 т (3H, MeCH₂), 2.43 с (3H, Me), 4.16 кв (2H, CH₂O), 7.02 (1Низокс.), 7.32-7.75 м (7Наром.), 9.97 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.51 (CH₃CH₂), 21.56 (CH₃), 64.83 (CH₂), 99.68 (СНизокс.), 112.05 (СНаром.), 123.25 (СНаром.), 124.43 (СНаром.), 125.95 (2СНаром.), 129.91 (2СНаром.), 123.78, 135.73, 141.51, 144.34, 151.16, 155.86, 157.33 (7Счетв.), 172.46 (C=O), 190.99 (CHO). Найдено, %: C 68.67; H 5.05; N 3.62. $[M]^+$ 351. $C_{20}H_{17}NO_5$. Вычислено, %: C 68.37; H 4.88; N 3.99. *M* 351.35.

Синтез азометинов (XIX-XXXIX). Раствор 1 ммоль эфира 5-арилизоксазол-3-карбоновой кислоты (IX-XVIII) и 1 ммоль соответствующего амина (*п*-фениланилина, *п*-броманилина, *о*-аминофенола) в 20 мл сухого бензола кипятили 1.5 ч с насадкой Дина-Старка, после чего разбавляли 30 мл гексана и охлаждали до 5-10°C. Выпавшие в осадок твердые азометины (XIX-XXXIX) отфильтровывали, промывали гексаном и сушили на воздухе 6-8 ч при 20-23°C.

(*E*)-4-{([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил}фенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XIX). Выход 74%, т.пл. 207-208°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1748 (C=O сл.эфир.), 1628 (C=N азом.), 1598, 1571, 1503, 1448, 1438 (C=C, C=N), 1228, 1201, 1162, 1118 (C-O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7.20 (1Низокс.), 7.40-8.11 м (14Наром.), 8.75 с (1H, HC=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 101.24 (СНизокс.), 125.22 (СНаром.), 125.78 (2СНаром.), 126.37 (2СНаром.), 127.01 (СНаром.), 127.37 (2СНаром.), 128.56 (2СНаром.), 128.85 (2СНаром.), 129.31 (2СНаром.), 130.04 (2СНаром.), 131.16 (2СНаром.), 140.59 (CH=N), 114.15, 121.62, 122.20, 122.62, 131.08, 134.37, 156.35, 159.40 (8Счетв.), 171.40 (C=O). Найдено, %: C 78.69; H 4.67; N 5.92. *M* 432. $C_{29}H_{20}N_2O_3$. Вычислено, %: C 78.36; H 4.54; N 6.30. *M* 444.48.

(*E*)-4-{([2-Гидроксифенил]имино)метил}фенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XX). Выход 75%, т.пл. 154-155°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1751 (C=O сл.эфир.), 1629 (C=N азом.), 1598, 1582, 1506, 1480, 1446 (C=C, C=N), 1240, 1223, 1200, 1162, 1116 (C-O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 6.80-8.19 м (12Наром. и 1Низокс.), 8.77 с (1H, HC=N), 9.07 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 101.33 (СНизокс.),

116.02 (СНаром.), 119.03 (СНаром.), 119.42 (СНаром.), 122.10 (2СНаром.), 125.84 (2СНаром.), 129.32 (СНаром.), 129.39 (2СНаром.), 130.27 (2СНаром.), 131.15 (СНаром.), 158.01 (СН=N), 115.80, 134.76, 137.59, 151.26, 151.79, 156.44, 157.79 (7Счетв.), 171.44 (С=О). Найдено, %: С 72.20; Н 4.35; N 6.84. *М* 367. $C_{23}H_{16}N_2O_4$. Вычислено, %: С 71.87; Н 4.20; N 7.29. *М* 384.38.

(Е)-4-([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил]-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXI). Выход 74%, т.пл. 124-125°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1750 (С=О сл.эфир.), 1626 (С=N азом.), 1588, 1505, 1484, 1448, 1417 (С=C, С=N), 1277, 1223, 1197, 1150, 1122, 1031 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.96 с (3Н, МеО), 7.09 (1Низокс.), 7.26-7.87 м (17Наром.), 8.51 с (1Н, НС=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.19 (ОСН₃), 100.40 (СНизокс.), 110.79 (СНаром.), 121.39 (2СНаром.), 122.86 (СНаром.), 123.13 (СНаром.), 126.02 (2СНаром.), 126.95 (2СНаром.), 127.27 (СНаром.), 127.92 (2СНаром.), 128.82 (2СНаром.), 129.33 (2СНаром.), 130.98 (СНаром.), 135.87, 139.14, 140.58, 141.67, 150.85, 151.55, 156.13, 157.61, 159.82 (9Счетв.), 158.99 (СН=N), 172.18 (С=О). Найдено, %: С 76.28; Н 4.79; N 5.66. *М* 462. $C_{30}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, %: С 75.94; Н 4.67; N 5.90. *М* 474.51.

(Е)-4-([4-Бромфенил]-4-илимино)метил]-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXII). Выход 71%, т.пл. 132-133°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1752 (С=О сл.эфир.), 1622 (С=N азом.), 1610, 1598, 1504, 1479, 1464, 1449, 1419 (С=C, С=N), 1278, 1222, 1147, 1122, 1111, 1070, 1006, 988 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.92 с (3Н, МеО), 7.07 (1Низокс.), 7.09-7.85 м (12Наром.), 8.40 с (1Н, НС=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.14 (ОСН₃), 100.37 (СНизокс.), 110.79 (СНаром.), 122.60 (2СНаром.), 122.89 (СНаром.), 123.19 (СНаром.), 125.99 (2СНаром.), 129.21 (2СНаром.), 130.98 (СНаром.), 132.24 (2СНаром.), 119.53, 126.48, 135.53, 141.80, 150.66, 151.54, 156.07, 157.55 (8Счетв.), 159.54 (СН=N), 172.18 (С=О). Найдено, %: С 60.62; Н 3.76; Br 16.50; N 5.61. *М* 465. $C_{24}H_{17}BrN_2O_4$. Вычислено, %: С 60.39; Н 3.59; Br 16.74; N 5.87. *М* 477.31.

(Е)-4-([2-Гидроксифенил]-4-илимино)метил]-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXIII). Выход 75%, т.пл. 93-94°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1754 (С=О сл.эфир.), 1625 (С=N азом.), 1599, 1585, 1485, 1467, 1440 (С=C, С=N), 1289, 1254, 1225, 1194, 1157, 1123, 1109, 1031 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.91 с (3Н, МеО), 6.90-7.85 м (12Наром. и 1Низокс.), 8.64 с (1Н, НС=N), 11.82 уш. с (1Н, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.13 (ОСН₃), 100.39 (СНизокс.), 111.01 (СНаром.), 115.19 (СНаром.), 116.22 (СНаром.), 120.23 (СНаром.), 122.88 (СНаром.), 123.00 (СНаром.), 125.99 (2СНаром.), 128.33 (СНаром.), 129.22 (2СНаром.), 131.00 (СНаром.), 126.47, 135.39, 135.48, 141.81, 151.52, 152.20, 156.06, 157.56 (8Счетв.), 156.41 (СН=N), 172.21 (С=О). Найдено, %: С 69.88; Н 4.50; N 6.54. *М* 406. $C_{24}H_{18}N_2O_5$. Вычислено, %: С 69.56; Н 4.38; N 6.76. *М* 414.41.

(Е)-5-([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил]-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXIV). Выход 71%, т.пл. 157-158°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1749 (С=О сл.эфир.), 1629 (С=N азом.), 1610, 1593, 1573, 1513, 1485, 1448 (С=C, С=N), 1278, 1225, 1207, 1134 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.90 с (3Н,

MeO), 7.07 (1Низокс.), 7.10-7.88 м (17Наром.), 8.44 с (1Н, HC=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.16 (ОСН₃), 100.36 (СНизокс.), 121.38 (2СНаром.), 112.28 (СНаром.), 122.49 (СНаром.), 125.99 (2СНаром.), 126.91 (2СНаром.), 127.85 (2СНаром.), 128.33 (СНаром.), 128.79 (2СНаром.), 129.01 (СНаром.), 129.20 (2СНаром.), 130.94 (СНаром.), 123.38, 129.75, 138.82, 139.41, 140.61, 150.97, 153.59, 156.11, 157.73 (9Счетв.), 158.21 (CH=N), 172.12 (C=O). Найдено, %: С 76.20; Н 4.83; N 5.58. *М* 467. $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 75.94; Н 4.67; N 5.90. *М* 474.51.

(Е)-5-{([4-Бромфенил]-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXV). Выход 72%, т.пл. 134-135°C. ИК спектр, см^{-1} : 1749 (C=O сл.эфир.), 1629 (C=N азом.), 1610, 1571, 1512, 1481, 1442 (C=C, C=N), 1278, 1232, 1197, 1132, 1019 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.89 с (3Н, MeO), 7.06-7.85 м (12Наром. и 1Низокс.), 8.34 с (1Н, HC=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.17 (ОСН₃), 100.34 (СНизокс.), 112.28 (СНаром.), 122.60 (2СНаром.), 123.35 (СНаром.), 125.98 (2СНаром.), 128.32 (СНаром.), 129.21 (2СНаром.), 130.96 (СНаром.), 132.17 (2СНаром.), 119.19, 126.48, 129.41, 139.41, 150.78, 153.76, 156.06, 157.71 (8Счетв.), 158.76 (CH=N), 172.14 (C=O). Найдено, %: С 60.81; Н 3.70; Br 16.35; N 5.52. *М* 468. $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 60.39; Н 3.59; Br 16.74; N 5.87. *М* 477.31.

(Е)-5-{([2-Гидроксифенил]-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXVI). Выход 76%, т.пл. 153-154°C. ИК спектр, см^{-1} : 1770 (C=O сл.эфир.), 1626 (C=N азом.), 1610, 1597, 1573, 1513, 1483, 1450 (C=C, C=N), 1279, 1248, 1207, 1137, 1112 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.91 с (3Н, MeO), 6.90-7.85 м (12Наром. и 1Низокс.), 8.64 с (1Н, HC=N), 11.82 уш. с (1Н, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.91 (ОСН₃), 101.88 (СНизокс.), 113.43 (СНаром.), 116.55 (СНаром.), 119.17 (СНаром.), 120.03 (СНаром.), 122.61 (СНаром.), 126.47 (СНаром.), 126.55 (2СНаром.), 129.96 (СНаром.), 130.00 (2СНаром.), 131.83 (СНаром.), 125.73, 130.48, 137.92, 139.32, 152.12, 153.61, 156.68, 158.02 (8Счетв.), 157.78 (CH=N), 172.37 (C=O). Найдено, %: С 69.92; Н 4.54; N 6.38. *М* 402. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 69.56; Н 4.38; N 6.76. *М* 414.41.

(Е)-6-{([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXVII). Выход 72%, т.пл. 133-134°C. ИК спектр, см^{-1} : 1747 (C=O сл.эфир.), 1634 (C=N азом.), 1610, 1573, 1480, 1445, 1438 (C=C, C=N), 1278, 1229, 1171, 1124, 1066 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.89 с (3Н, MeO), 7.09 (1Низокс.), 7.14-7.86 м (17Наром.), 8.69 с (1Н, HC=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.28 (ОСН₃), 100.49 (СНизокс.), 114.86 (СНаром.), 120.11 (СНаром.), 121.41 (2СНаром.), 126.01 (2СНаром.), 126.93 (2СНаром.), 127.22 (СНаром.), 127.27 (СНаром.), 127.84 (2СНаром.), 128.76 (2СНаром.), 129.21 (2СНаром.), 130.96 (СНаром.), 126.53, 129.41, 139.28, 139.44, 140.54, 150.94, 151.36, 156.00, 157.71 (9Счетв.), 154.45 (CH=N), 172.19 (C=O). Найдено, %: С 76.28; Н 4.79; N 5.48. *М* 465. $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 75.94; Н 4.67; N 5.90. *М* 474.51.

(E)-6-([4-Бромфенил]илимино)метил-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXVIII). Выход 74%, т.пл. 120-121°C. ИК спектр, см⁻¹: 1764 (C=O сл.эфир.), 1635 (C=N азом.), 1608, 1575, 1480, 1447, 1433 (C=C, C=N), 1280, 1217, 1171, 1113, 1068 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.87 с (3H, MeO), 7.00-7.84 м (12Наром. и 1Низокс.), 8.59 с (1H, HC=N). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 56.24 (ОСН₃), 100.43 (СНизокс.), 115.06 (СНаром.), 120.10 (СНаром.), 122.59 (2СНаром.), 125.97 (2СНаром.), 127.30 (СНаром.), 129.20 (2СНаром.), 130.99 (СНаром.), 132.15 (2СНаром.), 119.73, 126.44, 129.07, 132.48, 150.70, 151.35, 155.92, 157.67 (8Счетв.), 155.07 (CH=N), 172.21 (C=O). Найдено, %: С 60.76; Н 3.72; Br 16.20; N 5.44. *M* 466. C₂₄H₁₇BrN₂O₄. Вычислено, %: С 60.39; Н 3.59; Br 16.74; N 5.87. *M* 477.31.

(E)-6-([2-Гидроксифенил]илимино)метил-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXIX). Выход 77%, т.пл. 110-111°C. ИК спектр, см⁻¹: 1748 (C=O сл.эфир.), 1626 (C=N азом.), 1610, 1575, 1488, 1478, 1448, 1439 (C=C, C=N), 1278, 1226, 1170, 1120, 1067 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.89 с (3H, MeO), 6.70-7.87 м (12Наром. и 1Низокс.), 8.71 с (1H, HC=N), 8.85 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 56.30 (ОСН₃), 100.48 (СНизокс.), 115.09 (СНаром.), 115.20 (СНаром.), 116.09 (СНаром.), 120.21 (СНаром.), 125.94 (СНаром.), 126.06 (2СНаром.), 127.33 (СНаром.), 129.15 (СНаром.), 129.22 (2СНаром.), 131.03 (СНаром.), 121.39, 111.79, 116.72, 119.34, 126.50, 130.76, 151.48, 157.74 (8Счетв.), 151.87 (CH=N), 172.38 (C=O). Найдено, %: С 69.97; Н 4.65; N 6.50. *M* 404. C₂₄H₁₈N₂O₅. Вычислено, %: С 69.56; Н 4.38; N 6.76. *M* 414.41.

(E)-4-([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил-2-этоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXX). Выход 71%, т.пл. 126-127°C. ИК спектр, см⁻¹: 1752 (C=O сл.эфир.), 1627 (C=N азом.), 1599, 1587, 1504, 1482, 1436, 1430, 1392 (C=C, C=N), 1276, 1223, 1195, 1156, 1123, 1041 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.38 т (3H, Me), 4.20 кв (2H, CH₂O), 7.07 (1Низокс.), 7.30-7.86 м (17Наром.), 8.48 с (1H, HC=N). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.64 (CH₃), 64.73 (ОСН₂), 100.31 (СНизокс.), 121.40 (2СНаром.), 122.78 (СНаром.), 122.95 (СНаром.), 126.00 (2СНаром.), 126.94 (2СНаром.), 127.26 (СНаром.), 127.90 (2СНаром.), 128.34 (СНаром.), 128.82 (2СНаром.), 129.21 (2СНаром.), 130.96 (СНаром.), 126.55, 135.77, 139.08, 140.58, 141.97, 150.85, 150.90, 156.15, 157.59 (9Счетв.), 159.05 (CH=N), 172.13 (C=O). Найдено, %: С 76.67; Н 5.14; N 5.30. *M* 476. C₃₁H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: С 76.21; Н 4.95; N 5.73. *M* 488.53.

(E)-4-([2-Гидроксифенил]-4-илимино)метил-2-этоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXXI). Выход 74%, т.пл. 139-140°C. ИК спектр, см⁻¹: 1761 (C=O сл.эфир.), 1626 (C=N азом.), 1604, 1590, 1509, 1456, 1446, 1431, 1384 (C=C, C=N), 1281, 1214, 1183, 1139, 1118 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.39 т (3H, Me), 4.19 кв (2H, CH₂O), 6.90-7.87 м (12Наром. и 1Низокс.), 8.65 с (1H, HC=N), 11.98 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.63 (CH₃), 64.80 (ОСН₂), 100.30 (СНизокс.), 112.01 (СНаром.), 115.14 (СНаром.), 116.08 (СНаром.), 120.23 (СНаром.), 122.79 (СНаром.), 122.96 (СНаром.), 126.02 (2СНаром.), 129.12

(СНаром.), 129.23 (2СНаром.), 131.00 (СНаром.), 126.53, 135.32, 135.45, 142.18, 150.88, 152.23, 156.09, 157.56 (8Счетв.), 156.38 (СН=Н), 172.18 (С=О). Найдено, %: С 70.41; Н 5.01; N 6.22. *М* 417. $C_{25}H_{20}N_2O_5$. Вычислено, %: С 70.08; Н 4.71; N 6.54. *М* 428.44.

(Е)-4-{([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXII). Выход 73%, т.пл. 158-159°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1748 (С=О сл.эфир.), 1627 (С=N азом.), 1596, 1507, 1483, 1447, 1417 (С=С, С=N), 1277, 1227, 1197, 1151, 1119, 1034 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.41 с (3Н, Ме), 3.93 с (3Н, МеО), 7.01 (1Низокс.), 7.30-7.75 м (16Наром.), 8.48 с (1Н, НС=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.53 (CH₃), 56.14 (ОСН₃), 99.79 (СНизокс.), 110.81 (СНаром.), 121.40 (2СНаром.), 122.85 (СНаром.), 123.09 (СНаром.), 125.93 (2СНаром.), 126.92 (2СНаром.), 127.25 (СНаром.), 127.88 (2СНаром.), 128.81 (2СНаром.), 129.87 (2СНаром.), 123.85, 135.83, 139.10, 140.55, 141.40, 141.69, 150.84, 151.55, 156.06, 157.66 (10Счетв.), 158.95 (СН=Н), 172.35 (С=О). Найдено, %: С 76.52; Н 5.17; N 5.51. *М* 469. $C_{31}H_{24}N_2O_4$. Вычислено, %: С 76.21; Н 4.95; N 5.73. *М* 488.53.

(Е)-4-{([4-Бромфенил]-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXIII). Выход 76%, т.пл. 167-168°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1746 (С=О сл.эфир.), 1623 (С=N азом.), 1597, 1507, 1476, 1465, 1448, 1416, 1377 (С=С, С=N), 1277, 1228, 1196, 1151, 1126, 1116, 1102, 1033, 991 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.42 с (3Н, Ме), 3.92 с (3Н, МеО), 7.01-7.73 м (11Наром.и 1Низокс.), 8.39 с (1Н, НС=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.56 (CH₃), 56.17 (ОСН₃), 99.75 (СНизокс.), 112.28 (СНаром.), 122.53 (СНаром.), 122.59 (2СНаром.), 125.92 (2СНаром.), 129.11 (СНаром.), 129.88 (2СНаром.), 132.17 (2СНаром.), 119.19, 123.81, 129.42, 139.43, 141.42, 150.82, 153.78, 156.00, 157.80 (9С четв.), 158.77 (СН=Н), 172.36 (С=О). Найдено, %: С 61.37; Н 3.82; Br 15.90; N 5.44. *М* 480. $C_{25}H_{19}BrN_2O_4$. Вычислено, %: С 61.11; Н 3.90; Br 16.26; N 5.70. *М* 491.33.

(Е)-5-{([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXIV). Выход 72%, т.пл. 182-183°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1772 (С=О сл.эфир.), 1627 (С=N азом.), 1612, 1595, 1575, 1504, 1483, 1454, 1432 (С=С, С=N), 1271, 1201, 1137, 1107 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.41 с (3Н, Ме), 3.90 с (3Н, МеО), 7.08 (1Низокс.), 7.10-7.87 м (16Наром.), 8.44 с (1Н, НС=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.55 (CH₃), 56.16 (ОСН₃), 99.77 (СНизокс.), 112.27 (СНаром.), 115.36 (СНаром.), 121.37 (2СНаром.), 125.93 (2СНаром.), 127.17 (СНаром.), 127.85 (2СНаром.), 128.64 (2СНаром.), 128.97 (СНаром.), 129.87 (2СНаром.), 123.84, 129.75, 138.81, 139.43, 140.62, 141.39, 150.98, 153.61, 156.05, 157.82 (10Счетв.), 158.22 (СН=Н), 172.33 (С=О). Найдено, %: С 76.57; Н 5.10; N 5.28. *М* 474. $C_{31}H_{24}N_2O_4$. Вычислено, %: С 76.21; Н 4.95; N 5.73. *М* 488.53.

(Е)-5-{([4-Бромфенил]илимино)метил}-2-метоксифенил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXV). Выход 76%, т.пл. 137-138°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1770 (С=О сл.эфир.), 1636 (С=N азом.), 1609, 1572, 1507, 1482, 1453, 1428 (С=С, С=N), 1278, 1223, 1200, 1138, 1107 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.42

с (3H, Me), 3.90 с (3H, MeO), 7.00-7.84 м (11Наром. и 1Низокс.), 8.34 с (1H, HC=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.54 (CH₃), 56.14 (OCH₃), 99.78 (СНизокс.), 110.81 (СНаром.), 122.60 (2СНаром.), 122.91 (СНаром.), 123.18 (СНаром.), 125.93 (2СНаром.), 129.88 (2СНаром.), 132.24 (2СНаром.), 119.52, 123.83, 135.51, 141.43, 141.87, 150.69, 151.57, 156.02, 157.62 (9Счетв.), 159.54 (CH=N), 172.38 (C=O). Найдено, %: С 61.45; Н 4.08; Br 15.93; N 5.56. *М* 484. C₂₅H₁₉BrN₂O₄. Вычислено, %: С 61.11; Н 3.90; Br 16.26; N 5.70. *М* 491.33.

(Е)-6-{([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXVI). Выход 77%, т.пл. 178-179°C. ИК спектр, см⁻¹: 1780 (C=O сл.эфир.), 1620 (C=N азом.), 1610, 1599, 1578, 1520, 1481, 1450, 1437 (C=C, C=N), 1284, 1218, 1202, 1166, 1130, 1114, 1072 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.41 с (3H, Me), 3.87 с (3H, MeO), 7.03 (1Низокс.), 7.13-7.80 м (16Наром.), 8.69 с (1H, HC=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.54 (CH₃), 56.24 (OCH₃), 99.88 (СНизокс.), 114.84 (СНаром.), 120.04 (СНаром.), 121.42 (2СНаром.), 125.93 (2СНаром.), 126.91 (2СНаром.), 127.21 (СНаром.), 127.24 (СНаром.), 127.82 (2СНаром.), 128.75 (2СНаром.), 129.87 (2СНаром.), 123.82, 129.40, 139.25, 139.46, 140.52, 141.40, 150.92, 151.35, 155.92, 157.77 (10Счетв.), 154.43 (CH=N), 172.38 (C=O). Найдено, %: С 76.54; Н 5.11; N 5.48. *М* 478. C₃₁H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: С 76.21; Н 4.95; N 5.73. *М* 488.53.

(Е)-6-{([4-Бромфенил]илимино)метил}-2-метоксифенил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXVII). Выход 75%, т.пл. 174-175°C. ИК спектр, см⁻¹: 1764 (C=O сл.эфир.), 1622 (C=N азом.), 1608, 1576, 1481, 1448, 1432 (C=C, C=N), 1282, 1219, 1172, 1105, 1068 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.41 с (3H, Me), 3.87 с (3H, MeO), 7.00-7.75 м (11Наром. и 1Низокс.), 8.59 с (1H, HC=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.55 (CH₃), 56.24 (OCH₃), 99.83 (СНизокс.), 115.06 (СНаром.), 120.04 (СНаром.), 122.60 (2СНаром.), 125.92 (2СНаром.), 127.27 (СНаром.), 129.88 (2СНаром.), 132.15 (2СНаром.), 119.72, 123.76, 129.10, 139.48, 141.45, 150.72, 151.36, 155.85, 157.74 (9Счетв.), 155.06 (CH=N), 172.42 (C=O). Найдено, %: С 61.49; Н 4.14; Br 15.88; N 5.31. *М* 479. C₂₅H₁₉BrN₂O₄. Вычислено, %: С 61.11; Н 3.90; Br 16.26; N 5.70. *М* 491.33.

(Е)-4-{([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил}-2-этоксифенил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXVIII). Выход 70%, т.пл. 188-189°C. ИК спектр, см⁻¹: 1748 (C=O сл.эфир.), 1624 (C=N азом.), 1595, 1508, 1483, 1446, 1431 (C=C, C=N), 1276, 1228, 1188, 1157, 1118, 1040 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.38 т (3H, MeCH₂O), 2.43 с (3H, Me), 4.20 кв (2H, CH₂O), 7.02 (1Низокс.), 7.30-7.75 м (16Наром.), 8.48 с (1H, HC=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.64 (CH₃CH₂), 21.56 (CH₃), 64.72 (OCH₂), 99.72 (СНизокс.), 111.82 (СНаром.), 121.39 (2СНаром.), 122.79 (СНаром.), 122.95 (СНаром.), 125.94 (2СНаром.), 126.94 (2СНаром.), 127.89 (2СНаром.), 128.81 (2СНаром.), 129.88 (2СНаром.), 127.25 (СНаром.), 123.86, 135.74, 139.07, 140.58, 141.41, 141.98, 150.86, 150.90, 156.08, 157.67 (10Счетв.), 159.07 (CH=N), 172.33 (C=O). Найдено, %: С 76.82; Н 5.34; N 5.32. *М* 489. C₃₂H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: С 76.48; Н 5.21; N 5.57. *М* 502.56.

(E)-4-{([4-Бромфенил]-4-илимино)метил}-2-этоксифенил-5-(*п*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXIX). Выход 74%, т.пл. 174-175°C. ИК спектр, см⁻¹: 1749 (C=O сл.эфир.), 1630 (C=N азом.), 1594, 1507, 1482, 1444, 1429 (C=C, C=N), 1275, 1227, 1158, 1120, 1103, 1043 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.37 т (3H, MeCH₂O), 2.43 с (3H, Me), 4.20 кв (2H, CH₂O), 7.02 (1Низокс.), 7.09-7.75 м (11Наром.), 8.39 с (1H, HC=N). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.62 (CH₃CH₂), 21.56 (CH₃), 64.71 (OCH₂), 99.69 (СНизокс.), 111.80 (СНаром.), 122.59 (2СНаром.), 122.83 (СНаром.), 123.04 (СНаром.), 125.93 (2СНаром.), 129.88 (2СНаром.), 132.23 (2СНаром.), 119.47, 123.83, 135.40, 141.42, 142.14, 150.73, 150.88, 156.03, 157.62 (9Счетв.), 159.65 (CH=N), 172.34 (C=O). Найдено, %: С 62.11; Н 4.18; Br 15.54; N 5.36. *М* 488. C₂₆H₂₁BrN₂O₄. Вычислено, %: С 61.79; Н 4.19; Br 15.81; N 5.54. *М* 505.36.

Восстановление азометинов. Раствор 5 ммоль азометина (XXII,XIV,XXV) 10 ммоль NaBH₄ и 30 ммоль ледяной уксусной кислоты в 50 мл сухого бензола перемешивали 18-20 ч, после чего промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Растворитель удаляли в вакууме, остаток очищали перекристаллизацией из смеси бензола с гексаном.

4-{([1,1'-Бифенил]-4-иламино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XL). Выход 85%, т.пл. 133-134°C. ИК спектр, см⁻¹: 3399 (NH), 1753 (C=O сл.эфир.), 1610, 1595, 1530, 1508, 1489, 1459, 1446, 1418 (C=C, C=N), 1272, 1221, 1189, 1149, 1123, 1032, 987 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.80 с (3H, MeO), 4.35 с (2H, CH₂N), 4.42 уш. с (1H, NH), 7.03 (1Низокс.), 7.19-8.01 м (17Наром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 46.86 (CH₂N), 56.45 (OCH₃), 101.86 (СНизокс.), 112.44 (СНаром.), 113.33 (2СНаром.), 119.79 (СНаром.), 122.99 (СНаром.), 126.02 (2СНаром.), 126.33 (СНаром.), 126.53 (2СНаром.), 128.32 (2СНаром.), 129.31 (2СНаром.), 129.99 (2СНаром.), 131.79 (СНаром.), 128.32, 131.57, 137.65, 140.86, 141.15, 148.80, 151.02, 156.71, 158.09 (9Счетв.), 172.24 (C=O). Найдено, %: С 76.03; Н 5.25; N 5.39. *М* 467. C₃₀H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: С 75.61; Н 5.08; N 5.88. *М* 476.52.

5-{([1,1'-Бифенил]-4-иламино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XLI). Выход 88%, т.пл. 118-119°C. ИК спектр, см⁻¹: 3420 (NH), 1762 (C=O сл.эфир.), 1611, 1595, 1526, 1512, 1490, 1447 (C=C, C=N), 1269, 1210, 1138, 1114 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.78 с (3H, MeO), 4.31 с (2H, CH₂N), 4.44 уш. с (1H, NH), 7.20 (1Низокс.), 7.34-8.01 м (17Наром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 46.01 (CH₂N), 55.56 (OCH₃), 101.85 (СНизокс.), 113.32 (2СНаром.), 126.00 (2СНаром.), 126.32 (СНаром.), 126.52 (2СНаром.), 126.99 (СНаром.), 127.56 (СНаром.), 127.77 (2СНаром.), 129.31 (2СНаром.), 129.53 (СНаром.), 129.99 (2СНаром.), 131.79 (СНаром.), 128.25, 131.57, 133.67, 138.88, 141.14, 148.68, 149.85, 156.68, 157.94 (9Счетв.), 172.24 (C=O). Найдено, %: С 75.86; Н 5.19; N 5.47. *М* 467. C₃₀H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: С 75.61; Н 5.08; N 5.88. *М* 476.52.

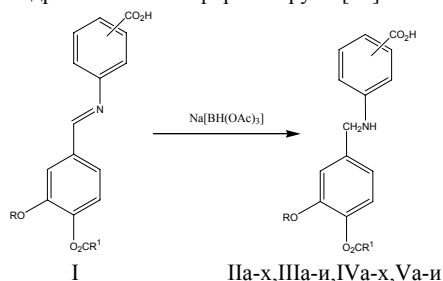
5-{{[4-Бромфенил]-4-иламино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XLII). Выход 86%, т.пл. 153-154°C. ИК спектр, см⁻¹: 3404 (NH), 1759 (C=O сл.эфир.), 1608, 1594, 1511, 1483, 1448 (C=C, C=N), 1269, 1220, 1209, 1140, 1140, 1069, 1027 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.82 с (3H, MeO), 4.12 уш. с (NH), 4.25 с (CH₂N), 6.47-7.84 м (12Наром. и 1Низокс.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 47.29 (CH₂N), 56.04 (OCH₃), 100.36 (СНизокс.), 114.43 (2СНаром.), 121.64 (СНаром.), 125.97 (2СНаром.), 126.31 (СНаром.), 128.33 (СНаром.), 129.19 (2СНаром.), 130.92 (СНаром.), 131.94 (2СНаром.), 126.52, 131.68, 132.16, 139.10, 146.86, 150.16, 156.20, 157.86, (8Счетв.), 172.06 (C=O). Найдено, %: С 60.28; Н 4.18; Br 16.22; N 5.43. *М* 470. C₂₄H₁₉BrN₂O₄. Вычислено, %: С 60.14; Н 4.00; Br 16.67; N 5.84. *М* 479.32.

Более подробно материалы Главы 3.37. изложены в работе [276].

3.38. Восстановление азометинов в амины

В подглавах 3.12. и 3.13. уже сообщалось о синтезе N-[(*E*)-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил]-3- и 4-аминобензойных кислот (оснований Шиффа) (I), полученных конденсацией сложных эфиров ванилина и ваниляля с 3- и 4-аминобензойными кислотами [76, 77].

В Главе 3.38 описано восстановление соединений (I) триацетилкислородгидридом натрия Na[BH(OAc)₃] в бензоле при температуре кипения растворителя. Восстановление карбоксилсодержащих азометинов (I) в соответствующие ароматические аминокислоты (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и), завершалось за 0.5-1 ч. Выход аминокислот (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и) являлся практически количественным и составлял 91-94%. В условиях восстановления, которое протекало в специально подобранном режиме щадящего температурного и умеренного кислотного воздействия [277], не наблюдалось побочных реакций восстановления или гидролиза сложноэфирных групп [95].



II, III, 3-C₆H₄CO₂H; IV, V, 4-C₆H₄CO₂H; II, IV, R = Me, R¹ = Me (а), Et (б), Pr (в), *i*-Pr (г), Me(CH₂)₆ (д), Me(CH₂)₈ (е), Me(CH₂)₁₁ (ж), Me(CH₂)₁₆ (з), H₂C=CH (и), H₂C=CMe (к), C₆H₅CH₂ (л), C₆H₅MeCHCH₂ (м), 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂ (н), C₆H₅ (о), 4-MeC₆H₄ (п), 2-ClC₆H₄ (р), 4-ClC₆H₄ (с), 2,4-Cl₂C₆H₃ (т), 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂ (у), 4-

BrC₆H₄ (ф), 3-O₂NC₆H₄ (х); III, V, R = Et, R¹ = Me (а), Et (б), Pr (в), *i*-Pr (г), Me₂CHCH₂ (д), C₆H₅ (е), 4-MeC₆H₄ (ж), 2-ClC₆H₄ (з), 4-ClC₆H₄ (и).

Строение синтезированных ароматических аминокислот (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и) подтверждено данными элементного анализа, алкалиметрическим определением молекулярной массы, ИК спектров и ЯМР ¹H. Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, чистота полученных соединений составляет 97±1%.

В ИК спектрах ароматических аминокислот (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν, см⁻¹): OH_{кисл.} в виде серии полос в области 3650-2000; NH – 3406-3376; CH_{аром.} - 3100-3000, 880-600; CH_{алиф.} - 2990-2840; C=O_{эфирн.} - 1770-1714; C=O_{кисл.} - 1690-1650; C=C_{аром.} - 1607-1380; CO - 1290-1000 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (IVх, Vх) наличие групп NO₂ подтверждалось характеристическими полосами поглощения в области 1533-1540 и 1348-1346 см⁻¹. В ИК спектрах аминокислот (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и) отсутствовала полоса поглощения C=N в области 1631-1624 см⁻¹, характерная для исходных азометинов (I).

В спектрах ЯМР ¹H соединений (IIа-х, IVа-х) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.74-3.80 м.д., в спектрах соединений (IIIа-и, Va-и) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0.90-1.30 м.д. (Me) и квартета при 3.80-4.20 м.д. (CH₂). Протоны группы CH₂N аминокислот (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и) проявляются в виде уширенных синглетов в области 4.20-4.50 м.д. Сигналы ароматических протонов в соединениях (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и) расположены в диапазоне 6.80-8.00 м.д. В спектрах ЯМР ¹H аминокислот (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и) не наблюдалось сигналов протонов азометиновой группы (HC=N) исходных соединений (I), которые проявляются в виде синглетов в области 8.45-8.50 м.д.

В спектрах ИК и ЯМР ¹H аминокислот (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп.

N-(3-Алкокси-4-ацетоксифенилметил)-3- и 4-аминобензойные кислоты (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и). Раствор 5 ммоль азометинкарбоновой кислоты (I), 10 ммоль NaBH₄, 30 ммоль ледяной уксусной кислоты в 50 мл абсолютного бензола кипятили 0.5-1 ч. Горячий раствор фильтровали, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 23-25°C. Выпавший осадок ароматических аминокислот (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и) промывали небольшим количеством бензола и сушили на воздухе. Соединения (IIа-х, IIIа-и, IVа-х, Va-и) очищали перекристаллизацией из бензола [95].

N-(4-Ацетилокси-3-метоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (IIа). Выход 91%, т.пл. 142-143°C (бензол). Найдено, %: С 65.03; Н 5.49; N 4.12. *M* 316.1. C₁₇H₁₇NO₅. Вычислено, %: С 64.75; Н 5.43; N 4.44. *M* 315.3.

N-(3-Метокси-4-пропилоксибензилметил)-3-аминобензойная кислота (Пб). Выход 92%, т.пл. 132-133°C (бензол). Найдено, %: С 65.88; Н 5.95; N 4.03. *M* 327.8. $C_{18}H_{19}NO_5$. Вычислено, %: С 65.64; Н 5.81; N 4.25. *M* 329.4.

N-4-(Бутилокси-3-метоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Пв). Выход 91%, т.пл. 93-94°C (бензол). Найдено, %: С 66.85; Н 6.29; N 3.90. *M* 344.0. $C_{19}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 66.46; Н 6.16; N 4.08. *M* 343.4.

N-(4-Изобутилокси-3-метоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Пг). Выход 91%, т.пл. 114-115°C (бензол). Найдено, %: С 66.80; Н 6.26; N 3.84. *M* 343.7. $C_{19}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 66.46; Н 6.16; N 4.08. *M* 343.4.

N-(4-Каприлокси-3-метоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Пд). Выход 92%, т.пл. 72-73°C (бензол). Найдено, %: С 69.47; Н 7.42; N 3.19. *M* 397.5. $C_{23}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: С 69.15; Н 7.32; N 3.51. *M* 399.5.

N-(4-Каприноокси-3-метоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Пе). Выход 93%, т.пл. 69-70°C (бензол). Найдено, %: С 70.45; Н 7.94; N 3.05. *M* 422.8. $C_{25}H_{33}NO_5$. Вычислено, %: С 70.23; Н 7.78; N 3.28. *M* 427.5.

N-(3-Метокси-4-тридекаилоксибензилметил)-3-аминобензойная кислота (Пж). Выход 94%, т.пл. 58-59°C (бензол). Найдено, %: С 71.87; Н 8.38; N 2.63. *M* 470.1. $C_{28}H_{39}NO_5$. Вычислено, %: С 71.61; Н 8.37; N 2.98. *M* 469.6.

N-(3-Метокси-4-стеарилоксибензилметил)-3-аминобензойная кислота (Пз). Выход 92%, т.пл. 64-65°C (бензол). Найдено, %: С 73.82; Н 9.20; N 2.23. *M* 541.5. $C_{33}H_{49}NO_5$. Вычислено, %: С 73.43; Н 9.15; N 2.60. *M* 539.8.

N-(4-Акрилокси-3-метоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Пи). Выход 91%, т.пл. 173-174°C (бензол). Найдено, %: С 66.36; Н 5.28; N 4.04. *M* 325.6. $C_{18}H_{17}NO_5$. Вычислено, %: С 66.05; Н 5.23; N 4.28. *M* 327.3.

N-(4-Метакрилокси-3-метоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Пк). Выход 91%, т.пл. 159-160°C (бензол). Найдено, %: С 67.17; Н 5.66; N 3.87. *M* 340.3. $C_{19}H_{19}NO_5$. Вычислено, %: С 66.85; Н 5.61; N 4.10. *M* 341.4.

N-(3-Метокси-4-фенилацетилоксибензилметил)-3-аминобензойная кислота (Пл). Выход 92%, т.пл. 141-142°C (бензол). Найдено, %: С 70.93; Н 5.49; N 3.20. *M* 390.5. $C_{23}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 70.58; Н 5.41; N 3.58. *M* 391.4.

N-[3-Метокси-4-(3-фенилбутилокси)бензилметил]-3-аминобензойная кислота (Пм). Выход 91%, т.пл. 62-63°C (бензол). Найдено, %: С 71.89; Н 6.18; N 3.02. *M* 420.0. $C_{25}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: С 71.58; Н 6.01; N 3.34. *M* 419.5.

N-{3-Метокси-4-[3-(4-толилокси)пропилокси]бензилметил}-3-аминобензойная кислота (Пн). Выход 94%, т.пл. 136-137°C (бензол). Найдено, %: С 69.28; Н 6.04; N 2.97. *M* 437.1. $C_{25}H_{25}NO_6$. Вычислено, %: С 68.95; Н 5.79; N 3.22. *M* 435.5.

N-(4-Безилокси-3-метоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (По). Выход 94%, т.пл. 158-159°C (бензол). Найдено, %: С 70.34; Н 5.18; N 3.35. *M* 378.2. $C_{22}H_{19}NO_5$. Вычислено, %: С 70.02; Н 5.07; N 3.71. *M* 377.4.

N-[3-Метокси-4-(4-толуилокси)фенилметил]-3-аминобензойная кислота (Пп). Выход 92%, т.пл. 184-185°C (бензол). Найдено, %: С 70.95; Н 5.42; N 3.26. *M* 392.2. $C_{23}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 70.58; Н 5.41; N 3.58. *M* 391.4.

N-[3-Метокси-4-(2-хлорбензоилокси)фенилметил]-3-аминобензойная кислота (Пр). Выход 93%, т.пл. 136-137°C (бензол). Найдено, %: С 64.43; Н 4.54; Cl 8.19; N 3.11. *M* 403.7. $C_{22}H_{18}ClNO_5$. Вычислено, %: С 64.16; Н 4.41; Cl 8.61; N 3.40. *M* 411.8.

N-[3-Метокси-4-(4-хлорбензоилокси)фенилметил]-3-аминобензойная кислота (Пс). Выход 93%, т.пл. 160-161°C (бензол). Найдено, %: С 64.46; Н 4.50; Cl 8.23; N 3.03. *M* 410.2. $C_{22}H_{18}ClNO_5$. Вычислено, %: С 64.16; Н 4.41; Cl 8.61; N 3.40. *M* 411.8.

N-[4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксифенилметил]-3-аминобензойная кислота (Пт). Выход 92%, т.пл. 153-154°C (бензол). Найдено, %: С 55.48; Н 3.91; Cl 15.34; N 2.88. *M* 440.8. $C_{22}H_{17}Cl_2NO_5$. Вычислено, %: С 55.18; Н 3.84; Cl 15.89; N 3.14. *M* 446.3.

N-[4-(2,4-Дихлорфеноксиацетилокси)-3-метоксифенилметил]-3-аминобензойная кислота (Пу). Выход 91%, т.пл. 179-180°C (бензол). Найдено, %: С 58.32; Н 4.17; Cl 14.30; N 2.81. *M* 474.0. $C_{23}H_{19}Cl_2NO_6$. Вычислено, %: С 58.00; Н 4.02; Cl 14.89; N 2.94. *M* 476.3.

N-[4-(4-Бромбензоилокси)-3-метоксифенилметил]-3-аминобензойная кислота (Пф). Выход 94%, т.пл. 157-158°C (бензол). Найдено, %: С 58.27; Н 4.13; Br 17.18; N 2.69. *M* 454.5. $C_{22}H_{18}BrNO_5$. Вычислено, %: С 57.91; Н 3.98; Br 17.51; N 3.07. *M* 456.3.

N-[3-Метокси-4-(3-нитробензоилокси)фенилметил]-3-аминобензойная кислота (Пх). Выход 92%, т.пл. 195-196°C (бензол). Найдено, %: С 62.78; Н 4.39; N 6.10. *M* 425.9. $C_{22}H_{18}N_2O_7$. Вычислено, %: С 62.56; Н 4.30; N 6.63. *M* 422.4.

N-(4-Ацетилокси-3-этоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Ша). Выход 93%, т.пл. 117-118°C (бензол). Найдено, %: С 65.91; Н 5.87; N 3.96. *M* 329.1. $C_{18}H_{19}NO_5$. Вычислено, %: С 65.64; Н 5.81; N 4.25. *M* 329.4.

N-(4-Пропионилокси-3-этоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Шб). Выход 93%, т.пл. 133-134°C (бензол). Найдено, %: С 66.80; Н 6.22; N 3.87. *M* 342.8. $C_{19}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 66.46; Н 6.16; N 4.08. *M* 343.4.

N-(4-Бутирилокси-3-этоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Шв). Выход 92%, т.пл. 127-128°C (бензол). Найдено, %: С 67.58; Н 6.49; N 3.58. *M* 356.2. $C_{20}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: С 67.21; Н 6.49; N 3.92. *M* 357.4.

N-(4-Изобутирилокси-3-этоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Шг). Выход 92%, т.пл. 125-126°C (бензол). Найдено, %: С 67.47; Н 6.58; N 3.74. *M* 358.0. $C_{20}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: С 67.21; Н 6.49; N 3.92. *M* 357.4.

N-(4-Изовалероилокси-3-этоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Шд). Выход 93%, т.пл. 87-88°C (бензол). Найдено, %: С 68.14; Н 6.83; N 3.57. *M* 369.3. $C_{21}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: С 67.91; Н 6.78; N 3.77. *M* 371.4.

N-(4-Безоилокси-3-этоксифенилметил)-3-аминобензойная кислота (Ше). Выход 93%, т.пл. 144-145°C (бензол). Найдено, %: С 70.86; Н 5.53; N 3.22. *M* 390.2. $C_{23}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 70.58; Н 5.41; N 3.58. *M* 391.4.

N-[4-(4-Толуилокси)-3-этоксифенилметил]-3-аминобензойная кислота (Шж). Выход 93%, т.пл. 174-175°C (бензол). Найдено, %: С 71.35; Н 5.78; N 3.07. *M* 403.5. $C_{24}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: С 71.10; Н 5.72; N 3.45. *M* 405.4.

N-[4-(2-Хлорбензоилокси)-3-этоксифенилметил]-3-аминобензойная кислота (Шз). Выход 94%, т.пл. 119-120°C (бензол). Найдено, %: С 65.01; Н 4.79; Cl 8.05; N 2.92. *M* 422.7. $C_{23}H_{20}ClNO_5$. Вычислено, %: С 64.87; Н 4.73; Cl 8.32; N 3.29. *M* 425.9.

N-[4-(4-Хлорбензоилокси)-3-этоксифенилметил]-3-аминобензойная кислота (Ши). Выход 93%, т.пл. 139-140°C (бензол). Найдено, %: С 65.10; Н 4.82; Cl 8.11; N 2.97. *M* 425.0. $C_{23}H_{20}ClNO_5$. Вычислено, %: С 64.87; Н 4.73; Cl 8.32; N 3.29. *M* 425.9.

N-(4-Ацетилокси-3-метоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVа). Выход 92%, т.пл. 203-204°C (бензол). Найдено, %: С 65.08; Н 5.52; N 4.10. *M* 314.3. $C_{17}H_{17}NO_5$. Вычислено, %: С 64.75; Н 5.43; N 4.44. *M* 315.3.

N-(3-Метокси-4-пропионилоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVб). Выход 92%, т.пл. 176-177°C (бензол). Найдено, %: С 65.83; Н 5.99; N 3.88. *M* 328.3. $C_{18}H_{19}NO_5$. Вычислено, %: С 65.64; Н 5.81; N 4.25. *M* 329.4.

N-(4-Бутирилокси-3-метоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVв). Выход 91%, т.пл. 127-128°C (бензол). Найдено, %: С 66.92; Н 6.20; N 3.84. *M* 342.8. $C_{19}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 66.46; Н 6.16; N 4.08. *M* 343.4.

N-(4-Изобутирилокси-3-метоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVг). Выход 93%, т.пл. 218-219°C (бензол). Найдено, %: С 66.64; Н 6.25; N 3.87. *M* 342.6. $C_{19}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 66.46; Н 6.16; N 4.08. *M* 343.4.

N-(4-Каприлоилокси-3-метоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVд). Выход 91%, т.пл. 125-126°C (бензол). Найдено, %: С 69.60; Н 7.38; N 3.24. *M* 401.2. $C_{23}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: С 69.15; Н 7.32; N 3.51. *M* 399.5.

N-(4-Каприноилокси-3-метоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVе). Выход 92%, т.пл. 165-166°C (бензол). Найдено, %: С 70.56; Н 7.92; N 3.00. *M* 426.2. $C_{25}H_{33}NO_5$. Вычислено, %: С 70.23; Н 7.78; N 3.28. *M* 427.5.

N-(3-Метокси-4-тридеcanoилоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVж). Выход 93%, т.пл. 114-115°C (бензол). Найдено, %: С 71.95; Н 8.43; N 2.60. *M* 466.8. $C_{28}H_{39}NO_5$. Вычислено, %: С 71.61; Н 8.37; N 2.98. *M* 469.6.

N-(3-Метокси-4-стеароилоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVз). Выход 91%, т.пл. 92-93°C (бензол). Найдено, %: С 73.78; Н 9.27; N 2.17. *M* 540.3. $C_{33}H_{49}NO_5$. Вычислено, %: С 73.43; Н 9.15; N 2.60. *M* 539.8.

N-(4-Акрилоилокси-3-метоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVи). Выход 93%, т.пл. 146-147°C (бензол). Найдено, %: С 66.40; Н 5.29; N 4.11. *M* 326.0. $C_{18}H_{17}NO_5$. Вычислено, %: С 66.05; Н 5.23; N 4.28. *M* 327.3.

N-(4-Метакрилоилокси-3-метоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (Iк). Выход 92%, т.пл. 181-182°C (бензол). Найдено, %: C 67.08; H 5.73; N 3.90. *M* 340.4. C₁₉H₁₉NO₅. Вычислено, %: C 66.85; H 5.61; N 4.10. *M* 341.4.

N-(3-Метокси-4-фенилацетилоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVл). Выход 93%, т.пл. 167-168°C (бензол). Найдено, %: C 70.90; H 5.56; N 3.18. *M* 389.8. C₂₃H₂₁NO₅. Вычислено, %: C 70.58; H 5.41; N 3.58. *M* 391.4.

N-[3-Метокси-4-(3-фенилбутирилокси)фенилметил]-4-аминобензойная кислота (IVм). Выход 92%, т.пл. 123-124°C (бензол). Найдено, %: C 71.90; H 6.09; N 3.10. *M* 418.3. C₂₅H₂₅NO₅. Вычислено, %: C 71.58; H 6.01; N 3.34. *M* 419.5.

N-{3-Метокси-4-[3-(4-толилокси)пропионилокси]фенилметил}-4-аминобензойная кислота (IVн). Выход 92%, т.пл. 199-200°C (бензол). Найдено, %: C 69.12; H 5.87; N 2.90. *M* 434.8. C₂₅H₂₅NO₆. Вычислено, %: C 68.95; H 5.79; N 3.22. *M* 435.5.

N-(4-Безоилокси-3-метоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (IVо). Выход 94%, т.пл. 216-217°C (бензол). Найдено, %: C 70.25; H 5.11; N 3.28. *M* 376.4. C₂₂H₁₉NO₅. Вычислено, %: C 70.02; H 5.07; N 3.71. *M* 377.4.

N-[3-Метокси-4-(4-толуилокси)фенилметил]-4-аминобензойная кислота (IVп). Выход 93%, т.пл. 234-235°C (бензол). Найдено, %: C 70.86; H 5.48; N 3.32. *M* 390.3. C₂₃H₂₁NO₅. Вычислено, %: C 70.58; H 5.41; N 3.58. *M* 391.4.

N-[3-Метокси-4-(2-хлорбензоилокси)фенилметил]-4-аминобензойная кислота (IVр). Выход 92%, т.пл. 194-195°C (бензол). Найдено, %: C 64.58; H 4.50; Cl 8.31; N 3.17. *M* 410.6. C₂₂H₁₈ClNO₅. Вычислено, %: C 64.16; H 4.41; Cl 8.61; N 3.40. *M* 411.8.

N-[3-Метокси-4-(4-хлорбензоилокси)фенилметил]-4-аминобензойная кислота (IVс). Выход 94%, т.пл. 268-269°C (бензол). Найдено, %: C 64.52; H 4.53; Cl 8.19; N 3.12. *M* 410.8. C₂₂H₁₈ClNO₅. Вычислено, %: C 64.16; H 4.41; Cl 8.61; N 3.40. *M* 411.8.

N-[4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксифенилметил]-4-аминобензойная кислота (IVт). Выход 93%, т.пл. 205-206°C (бензол). Найдено, %: C 55.25; H 3.97; Cl 15.47; N 2.92. *M* 444.6. C₂₂H₁₇Cl₂NO₅. Вычислено, %: C 55.18; H 3.84; Cl 15.89; N 3.14. *M* 446.3.

N-[4-(2,4-Дихлорфеноксиацетилокси)-3-метоксифенилметил]-4-аминобензойная кислота (IVу). Выход 91%, т.пл. 185-186°C (бензол). Найдено, %: C 58.45; H 4.10; Cl 14.46; N 2.64. *M* 474.7. C₂₃H₁₉Cl₂NO₆. Вычислено, %: C 58.00; H 4.02; Cl 14.89; N 2.94. *M* 476.3.

N-[4-(4-Бромбензоилокси)-3-метоксифенилметил]-4-аминобензойная кислота (IVф). Выход 93%, т.пл. 298-299°C (бензол). Найдено, %: C 58.14; H 4.10; Br 17.22; N 2.87. *M* 455.6. C₂₂H₁₈BrNO₅. Вычислено, %: C 57.91; H 3.98; Br 17.51; N 3.07. *M* 456.3.

N-[3-Метокси-4-(3-нитробензоилокси)фенилметил]-4-аминобензойная кислота (IVx). Выход 93%, т.пл. 232-233°C (бензол). Найдено, %: C 62.87; H 4.42; N 6.43. *M* 422.0. $C_{22}H_{18}N_2O_7$. Вычислено, %: C 62.56; H 4.30; N 6.63. *M* 422.4.

N-(4-Ацетилокси-3-этоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (Va). Выход 94%, т.пл. 182-183°C (бензол). Найдено, %: C 65.98; H 5.93; N 3.99. *M* 328.9. $C_{18}H_{19}NO_5$. Вычислено, %: C 65.64; H 5.81; N 4.25. *M* 329.4.

N-(4-Пропиоилокси-3-этоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (Vб). Выход 92%, т.пл. 159-160°C (бензол). Найдено, %: C 66.76; H 6.28; N 3.85. *M* 342.3. $C_{19}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: C 66.46; H 6.16; N 4.08. *M* 343.4.

N-(4-Бутирилокси-3-этоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (Vв). Выход 91%, т.пл. 145-146°C (бензол). Найдено, %: C 67.61; H 6.40; N 3.72. *M* 356.8. $C_{20}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: C 67.21; H 6.49; N 3.92. *M* 357.4.

N-(4-Изобутирилокси-3-этоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (Vг). Выход 91%, т.пл. 186-187°C (бензол). Найдено, %: C 67.40; H 6.61; N 3.70. *M* 358.6. $C_{20}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: C 67.21; H 6.49; N 3.92. *M* 357.4.

N-(4-Изовалерилокси-3-этоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (Vд). Выход 92%, т.пл. 144-145°C (бензол). Найдено, %: C 68.07; H 6.84; N 3.41. *M* 370.5. $C_{21}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: C 67.91; H 6.78; N 3.77. *M* 371.4.

N-(4-Безоилюкси-3-этоксифенилметил)-4-аминобензойная кислота (Ve). Выход 94%, т.пл. 215-216°C (бензол). Найдено, %: C 70.94; H 5.57; N 3.31. *M* 390.8. $C_{23}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: C 70.58; H 5.41; N 3.58. *M* 391.4.

N-[4-(4-Толуилокси)-3-этоксифенилметил]-4-аминобензойная кислота (Vж). Выход 92%, т.пл. 201-202°C (бензол). Найдено, %: C 71.45; H 5.81; N 3.03. *M* 404.1. $C_{24}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: C 71.10; H 5.72; N 3.45. *M* 405.4.

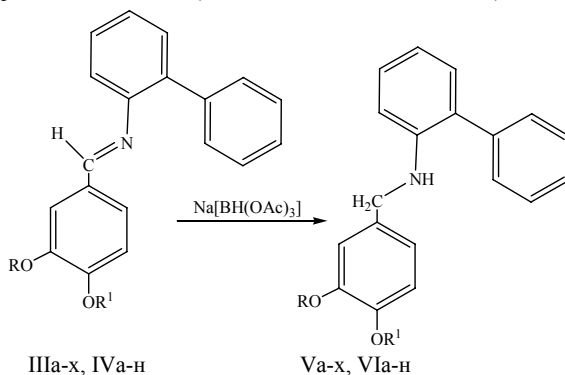
N-[4-(2-Хлорбензоилокси)-3-этоксифенилметил]-4-аминобензойная кислота (Vз). Выход 93%, т.пл. 213-214°C (бензол). Найдено, %: C 65.13; H 4.70; Cl 8.10; N 2.98. *M* 423.3. $C_{23}H_{20}ClNO_5$. Вычислено, %: C 64.87; H 4.73; Cl 8.32; N 3.29. *M* 425.9.

N-[4-(4-Хлорбензоилокси)-3-этоксифенилметил]-4-аминобензойная кислота (Vi). Выход 93%, т.пл. 207-208°C (бензол). Найдено, %: C 65.14; H 4.88; Cl 8.10; N 2.90. *M* 424.2. $C_{23}H_{20}ClNO_5$. Вычислено, %: C 64.87; H 4.73; Cl 8.32; N 3.29. *M* 425.9.

По полностью аналогичной методике, азометины – производные 2-бифениламина (IIIa-x, IVa-n), синтез которых был описан в Главе 3.7., были восстановлены триацетилоксиборгидридом натрия $Na[BH(OAc)_3]$ в 3-алкокси-4-(гидрокси-, алкокси- или ацилокси)фенилметил(2-бифенил)амины (Va-x, VIa-n) [69].

3-Алкокси-4-(гидрокси-, алкокси- или ацилокси)фенилметил(2-бифенил)амины (Va-x, VIa-n). (Общая методика). Раствор 5 ммоль азометина (IIIa-x, IVa-n), 10 ммоль $NaNH_4$, 30 ммоль ледяной уксусной кислоты в 50 мл абсолютного бензола оставляли на 18-20 ч. Раствор промывали водой и 5%-ным

раствором NaHCO_3 , растворитель удаляли в вакууме. Остаток очищали перекристаллизацией из смеси бензола с гексаном или колоночной хроматографией на силикагеле (100-160 мкм, элюент – бензол).



III, V, R = Me, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me(CH₂)₆C(O) (ж), Me(CH₂)₈C(O) (з), Me(CH₂)₁₆C(O) (и), H₂C=CMcC(O) (к), C₆H₅CH₂C(O) (л), C₆H₅CHMeCH₂C(O) (м), C₆H₅C(O) (н), 4-ClC₆H₄C(O) (о), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O) (п), 4-BrC₆H₄C(O) (р), 3-O₂NC₆H₄C(O) (с), MeOC(O) (т), EtOC(O) (у), ½[(O)C(CH₂)₂C(O)] (ф), *m*-HCB₁₀H₁₀CC(O) (х); IV, VI, R = Et, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me₂CHCH₂C(O) (ж), 4-MeC₆H₄C(O) (з), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O) (и), MeOC(O) (к), EtOC(O) (л), ½[(O)C(CH₂)₂C(O)] (м), *m*-HCB₁₀H₁₀CC(O) (н).

Азометины (IIIa-x, IVa-n) были подвергнуты мягкому восстановлению триацетилксиборгидридом натрия Na[BH(OAc)₃] в бензоле при температуре 20-23°C. Восстановление ароматических азометинов (IIIa-x, IVa-n) в соответствующие вторичные амины (Va-x, VIa-n), завершалось за 18-20 ч. Выход вторичных аминов (Va-x, VIa-n) был практически количественным, и составлял 93-96%. Строение синтезированных вторичных аминов (Va-x, VIa-n) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 45.), спектров ИК и ЯМР ¹H. Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, чистота полученных соединений составляет 95±1%.

Таблица 45.
Свойства вторичных аминов (Va-х, VIa-н).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		
			С	Н	N
Va	93	-	78.87	6.36	4.23
Vб	95	-	79.18	6.67	4.06
Vв	94	-	76.35	6.20	3.84
Vг	94	65-66	76.68	6.62	3.64
Vд	94	-	77.05	6.78	3.44
Ve	93	-	76.94	6.70	3.41
Vж	96	-	78.12	7.79	2.98
Vз	94	-	78.67	8.24	2.69
Vi	94	54-55	80.06	9.60	2.42
Vк	93	-	77.43	6.32	3.62
Vл	96	-	79.85	6.08	3.03
Vм	94	52-53	80.05	6.57	2.85
Vн	93	-	79.50	5.73	3.19
Vo ^е	93	128-129	73.26	5.12	2.80
Vп ^ж	94	77-78	68.12	4.44	2.57
Vp ^з	95	138-139	66.49	4.61	2.53
Vс	96	-	71.58	5.00	5.85
Vт	95	-	72.94	5.98	3.43
Vy	95	82-83	73.51	6.18	3.50
Vф	96	162-163	76.53	5.97	3.72
Vx ^и	94	124-125	58.38	6.23	2.45
VIa	93	84-85	79.16	6.64	4.04
VIб	93	-	79.46	7.00	3.98
VIв	95	-	76.83	6.48	3.49
VIг	95	-	77.01	6.82	3.40
VIд	94	-	77.34	7.15	3.19
VIe	94	-	77.42	7.20	3.20
VIж	93	-	77.90	7.34	3.18
VIз	96	115-116	79.83	6.32	2.95
VIи	95	117-118	65.84	4.63	7.86
VIк	94	-	73.45	6.27	3.46
VIл	93	-	73.84	6.55	3.23
VIм	94	94-95	76.93	6.19	3.80
VIн ^к	93	82-83	59.11	6.46	2.52

Продолжение таблицы 45.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	N	найдено	вычисл.
Va	C ₂₀ H ₁₉ NO ₂	78.66	6.27	4.59	292.4	305.4
Vб	C ₂₁ H ₂₁ NO ₂	78.97	6.63	4.39	307.8	319.4
Vв	C ₂₂ H ₂₁ NO ₃	76.06	6.09	4.03	336.0	347.4
Vг	C ₂₃ H ₂₃ NO ₃	76.43	6.41	3.88	350.5	361.4
Vд	C ₂₄ H ₂₅ NO ₃	76.77	6.71	3.73	363.8	375.5
Ve	C ₂₄ H ₂₅ NO ₃	76.77	6.71	3.73	361.9	375.5
Vж	C ₂₈ H ₃₃ NO ₃	77.93	7.73	3.25	413.2	431.6
Vз	C ₃₀ H ₃₇ NO ₃	78.40	8.11	3.05	450.1	459.6
Vи	C ₃₈ H ₅₃ NO ₃	79.82	9.34	2.45	562.2	571.8
Vк	C ₂₄ H ₂₃ NO ₃	77.19	6.21	3.75	360.0	373.5
Vл	C ₂₈ H ₂₅ NO ₃	79.41	5.95	3.31	412.3	423.5
Vм	C ₃₀ H ₂₉ NO ₃	79.80	6.47	3.10	435.6	451.6
Vн	C ₂₇ H ₂₃ NO ₃	79.20	5.66	3.42	398.2	409.5
Vo ^a	C ₂₇ H ₂₂ ClNO ₃	73.05	4.99	7.99	430.4	443.9
Vп ^б	C ₂₇ H ₂₁ Cl ₂ NO ₃	67.79	4.42	2.93	466.3	478.4
Vр ^в	C ₂₇ H ₂₂ BrNO ₃	66.40	4.54	2.87	467.7	488.4
Vс	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O ₅	71.36	4.88	6.16	450.2	454.5
Vт	C ₂₂ H ₂₁ NO ₄	72.71	5.82	3.85	348.7	363.4
Vу	C ₂₃ H ₂₃ NO ₄	73.19	6.14	3.71	360.1	377.4
Vф	C ₄₄ H ₄₀ N ₂ O ₆	76.28	5.82	4.04	675.8	692.8
Vх ^г	C ₂₃ H ₂₉ B ₁₀ NO ₃	58.08	6.15	2.95	458.2	475.6
VIa	C ₂₁ H ₂₁ NO ₂	78.97	6.63	4.39	312.3	319.4
VIб	C ₂₂ H ₂₃ NO ₂	79.25	6.95	4.20	324.4	333.4
VIв	C ₂₃ H ₂₃ NO ₃	76.43	6.41	3.88	350.2	361.4
VIг	C ₂₄ H ₂₅ NO ₃	76.77	6.71	3.73	363.8	375.5
VIд	C ₂₅ H ₂₇ NO ₃	77.09	6.99	3.60	380.0	389.5
VIе	C ₂₅ H ₂₇ NO ₃	77.09	6.99	3.60	378.4	389.5
VIж	C ₂₆ H ₂₉ NO ₃	77.39	7.24	3.47	391.1	403.5
VIз	C ₂₉ H ₂₇ NO ₃	79.61	6.22	3.20	419.3	437.5
VIи	C ₂₈ H ₂₃ N ₃ O ₇	65.49	4.51	8.18	489.4	513.5
VIк	C ₂₃ H ₂₃ NO ₄	73.19	6.14	3.71	364.4	377.4
VIл	C ₂₄ H ₂₅ NO ₄	73.64	6.44	3.58	381.4	391.5
VIм	C ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₆	76.65	6.15	3.89	698.3	720.9
VIн ^д	C ₂₄ H ₃₁ B ₁₀ NO ₃	58.87	6.38	2.86	469.7	489.6

Примечание. а) Найдено Cl, %: 7.58. Вычислено Cl, %: 7.99. б) Найдено Cl, %: 14.53. Вычислено Cl, %: 14.82. в) Найдено Br, %: 16.11. Вычислено Br, %: 16.36. г)

Найдено В, %: 22.28. Вычислено В, %: 22.73. д) Найдено В, %: 21.84. Вычислено В, %: 22.08.

Соединения (Va-x, VIa-n) представляют собой окрашенные (преимущественно желтые) вязкие стекловидные или кристаллические вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне, не растворимые в воде и гексане. Вторичные амины (Va-x, VIa-n), особенно гидроксилсодержащие - (Va, VIa), являются неустойчивыми соединениями, быстро темнеющими на свету при контакте с кислородом воздуха в результате окисления с образованием смолообразных продуктов. Длительное хранение вторичных аминов (Va-x, VIa-n) возможно в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона в темноте при пониженных температурах.

В ИК спектрах соединений (Va-x, VIa-n) присутствуют полосы поглощения связей C-H_{Ар} в области 3100-3000, 880-700; C-H_{Алк} - 3000-2840; C=O - 1770-1720; C-C_{Аром.} - 1600-1370; C-O - 1280-1035 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (Va-x, VIa-n) исчезает характеристическая полоса поглощения C=N исходных азометинов (IIIa-x, IVa-n) в области 1632-1618 см⁻¹. В ИК спектрах аминов (Va-x, VIa-n) появляется характеристическая полоса поглощения N-H в области 3450-3390 см⁻¹. В ИК спектрах нитросоединений (Vc, VIи) присутствуют полосы поглощения NO₂ в области 1532-1528 и 1350-1344 см⁻¹, в спектрах производных *м*-карборанов (Vx, VIн) - C-H_{Карб.} - 3065-3063; B-H - 2680-2500 см⁻¹.

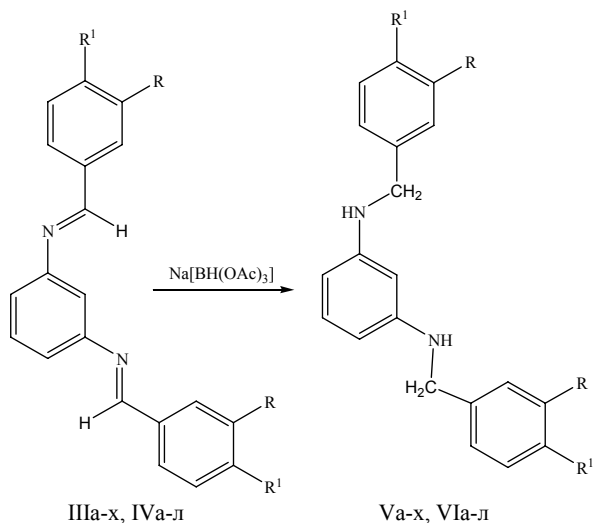
В спектрах ЯМР ¹H соединений (Va-x, VIб) сигналы протонов (MeO) проявляются в виде синглета в диапазоне 3.78-3.93 м.д., в спектрах соединений (VIa-n) сигналы протонов группы (EtO) проявляются в виде триплета в интервале 1.15-1.45 м.д. (Me) и квартета - 3.90-4.20 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов в соединениях (Va-x, VIa-n) расположены в диапазоне 6.90-7.60 м.д. В спектрах ЯМР ¹H вторичных аминов (Va-x, VIa-n) присутствуют сигналы протонов (CH₂) группы (CH₂NH) в виде уширенного сигнала в области 4.36-4.38 м.д. Сигналы C-H_{Карб.} в спектрах производных *м*-карборанов (Vx, VIн) проявляются в виде уширенного синглета - 3.00-3.05 м.д.

В спектрах ИК и ЯМР ¹H вторичных аминов (Va-x, VIa-n) также присутствуют все полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложнотерпеноидных групп, характерных для данного класса соединений.

По аналогичной методике, *бис*-азометины - производные 3-фенилендиамина (IIIa-x, IVa-л), синтез которых был описан в Главе 3.19. Книги 2, были восстановлены триацетилоксиборгидридом натрия Na[BH(OAc)₃] в соответствующие вторичные диамины (Va-x, VIa-л) [84].

бис-Азометины (IIIa-x, IVa-л) были подвергнуты мягкому восстановлению триацетилоксиборгидридом натрия Na[BH(OAc)₃] в бензоле при температуре 20-23°C. Восстановление ароматических *бис*-азометинов (IIIa-x, IVa-л) в соответствующие вторичные диамины (Va-x, VIa-л), завершалось за 18-20 ч.

Выход вторичных диаминов (Va-х, VIa-л) был практически количественным, и составлял 94-96% (Таблица 46.).



III, V, R = R¹ = H (а); R = H, R¹ = MeO (б); R = MeO, R¹ = HO (в), MeO (г), MeC(O)O (д), EtC(O)O (е), PrC(O)O (ж), Me₂CHC(O)O (з), Me(CH₂)₆C(O)O (и), Me(CH₂)₈C(O)O (к), Me(CH₂)₁₆C(O)O (л), H₂C=CMc(O)O (м), C₆H₅CH₂C(O)O (н), C₆H₅CHMeCH₂C(O)O (о), C₆H₅C(O)O (п), 4-ClC₆H₄C(O)O (р), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O (с), 4-BrC₆H₄C(O)O (т), 3-O₂NC₆H₄C(O)O (у), MeOC(O)O (ф), EtOC(O)O (х); IV, VI, R = EtO, R¹ = HO (а), MeO (б), MeC(O)O (в), EtC(O)O (г), PrC(O)O (д), Me₂CHC(O)O (е), Me₂CHCH₂C(O)O (ж), 4-MeC₆H₄C(O)O (з), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O)O (и), MeOC(O)O (к), EtOC(O)O (л).

Таблица 46.

Свойства вторичных диаминов (Va-х, VIa-л, IXa,б).

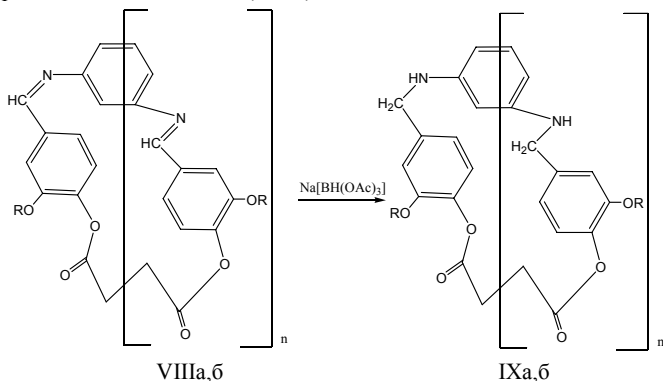
№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			C	H	N
Va	94	120-121	83.49	7.14	9.52
Vб	95	102-103	76.05	7.08	7.86
Vв	95	116-117	69.73	6.52	7.01
Vг	95	109-110	70.86	7.07	6.38
Vд	94	147-148	67.63	6.18	5.74
Ve	95	74-75	68.52	6.62	5.32
Vж	96	121-122	69.45	7.10	5.03
Vз	95	183-184	69.73	7.06	4.97
Vи	95	106-107	72.62	8.35	4.00
Vк	94	88-89	73.51	8.86	3.82
Vл	96	65-66	76.15	10.34	2.90
Vм	94	89-90	69.96	6.33	5.08
Vн	94	124-125	74.42	5.99	4.07
Vo	94	83-84	75.20	6.67	3.88
Vп	96	122-123	73.67	5.62	4.35
Vp ^a	94	78-79	66.06	4.74	3.98
Vc ^o	95	87-88	59.88	4.02	3.46
Vr ^б	95	106-107	58.21	4.10	3.34
Vу	94	132-133	64.08	4.53	7.95
Vф	94	108-109	63.17	5.76	5.16
Vх	96	96-97	64.34	6.23	5.04
VIa	95	68-69	70.86	6.96	6.53
VIб	94	134-135	71.85	7.39	6.18
VIв	94	71-72	68.63	6.62	5.34
VIг	96	69-70	69.62	7.14	5.05
VIд	94	106-107	70.39	7.48	4.75
VIe	95	118-119	70.24	7.39	6.81
VIж	94	134-135	71.03	7.77	4.38
VIз	95	111-112	74.87	6.38	4.03
VIи	94	122-123	57.66	4.23	10.02
VIк	94	88-89	64.65	6.28	5.07
VIл	95	117-118	65.45	6.58	4.73
IXa	96	>310	68.03	6.91	5.73
IXб	94	>310	69.08	6.43	5.30

Продолжение таблицы 46.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
Va	C ₂₀ H ₂₀ N ₂	83.30	6.99	9.71	273.1	288.4
Vб	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂	75.83	6.94	8.04	340.2	348.4
Vв	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	69.46	6.36	7.36	365.0	380.4
Vг	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₄	70.57	6.91	6.86	390.4	408.5
Vд	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₆	67.23	6.08	6.03	451.2	464.5
Ve	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O ₆	68.28	6.55	5.69	479.5	492.5
Vж	C ₃₀ H ₃₆ N ₂ O ₆	69.21	6.97	5.38	506.7	520.6
Vз	C ₃₀ H ₃₆ N ₂ O ₆	69.21	6.97	5.38	508.9	520.6
Ви	C ₃₈ H ₅₂ N ₂ O ₆	72.12	8.28	4.43	621.0	632.8
Vк	C ₄₂ H ₆₀ N ₂ O ₆	73.22	8.78	4.07	665.8	688.9
Vл	C ₅₈ H ₉₂ N ₂ O ₆	76.27	10.15	3.07	901.1	913.4
Vм	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₆	69.75	6.24	5.42	503.4	516.6
Vн	C ₃₈ H ₃₆ N ₂ O ₆	74.01	5.88	4.54	604.5	616.7
Vo	C ₄₂ H ₄₄ N ₂ O ₆	74.98	6.59	4.16	660.3	672.8
Vп	C ₃₆ H ₃₂ N ₂ O ₆	73.45	5.48	4.76	578.8	588.7
Vp ^a	C ₃₆ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₆	65.76	4.60	4.26	650.0	657.5
Vc ^б	C ₃₆ H ₂₈ Cl ₄ N ₂ O ₆	59.52	3.88	3.86	613.4	726.4
Vr ^б	C ₃₆ H ₃₀ Br ₂ N ₂ O ₆	57.93	4.05	3.75	732.9	746.5
Vy	C ₃₆ H ₃₀ N ₄ O ₁₀	63.71	4.46	8.26	660.5	678.7
Vф	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₈	62.90	5.68	5.64	483.6	496.5
Vх	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O ₈	64.11	6.15	5.34	503.7	524.6
VIa	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₄	70.57	6.91	6.86	393.6	408.5
VIб	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O ₄	71.53	7.39	6.42	420.6	436.5
VIв	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O ₆	68.28	6.55	5.69	480.4	492.5
VIг	C ₃₀ H ₃₆ N ₂ O ₆	69.21	6.97	5.38	508.5	520.6
VIд	C ₃₂ H ₄₀ N ₂ O ₆	70.05	7.35	5.11	539.3	548.7
VIе	C ₃₂ H ₄₀ N ₂ O ₆	70.05	7.35	5.11	531.5	548.7
VIж	C ₃₄ H ₄₄ N ₂ O ₆	70.81	7.69	4.86	562.4	576.7
VIз	C ₄₀ H ₄₀ N ₂ O ₆	74.51	6.25	4.34	632.2	644.8
VIи	C ₃₈ H ₃₂ N ₆ O ₁₄	57.29	4.05	10.55	778.0	796.7
VIк	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O ₈	64.11	6.15	5.34	509.8	524.5
VIл	C ₃₀ H ₃₆ N ₂ O ₈	65.20	6.57	5.07	542.6	552.6
IXa	(C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₆) _n	67.52	5.67	6.06	-	(462.5) _n
IXб	(C ₂₈ H ₃₀ N ₂ O ₆) _n	68.56	6.16	5.76	-	(490.6) _n

Примечание. а) Найдено Cl, %: 10.37. Вычислено Cl, %: 10.78. б) Найдено Cl, %: 19.16. Вычислено Cl, %: 19.52. в) Найдено Br, %: 21.14. Вычислено Br, %: 21.41.

Полученные при конденсации сукцинатов ванилина и ваниляля (VIIa,б) с 1,3-фенилендиамином (II) азометины (VIIIa,б) были восстановлены $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ в олигомерные циклические амины (IXa,б) с выходом 94-96%.



$\text{R} = \text{Me}$ (a), Et (б), $n = 1\sim 8$.

В ИК спектрах соединений (Va-x, VIa-л, IXa,б) присутствуют полосы поглощения связей $\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$ в области 3080-3070, 3005-3002, 870-700; $\text{C}-\text{H}_{\text{Alk}}$ - 2970-2830; $\text{C}=\text{O}$ - 1765-1730; $\text{C}-\text{C}_{\text{Aром.}}$ - 1610-1590, 1505-1500, 1466-1460, 1418-1410, 1375-1366; $\text{C}-\text{O}$ - 1280-1260, 1210-1190, 1150-1110, 1035-1030 cm^{-1} . В ИК спектрах аминов (Va-x, VIa-л, IXa,б) появляется характеристическая полоса поглощения $\text{N}-\text{H}$ в области 3420-3375 cm^{-1} . В ИК спектрах нитросоединений (Vu, VIи) присутствуют полосы поглощения NO_2 в области 1544-1528 и 1350-1345 cm^{-1} .

В спектрах ЯМР ^1H соединений (Vб-x, VIб) сигналы протонов (MeO) проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-3.92 м.д., в спектрах соединений (VIa-л) сигналы протонов группы (EtO) проявляются в виде триплета в интервале 1.10-1.45 м.д. (Me) и квартета - 3.90-4.30 м.д. (CH_2). Сигналы ароматических протонов в соединениях (Va-x, VIa-л) расположены в диапазоне 6.90-7.40 м.д. В спектрах ЯМР ^1H вторичных аминов (Va-x, VIa-л) присутствуют сигналы протонов (CH_2) группы (CH_2NH) в виде уширенного сигнала в области 4.40-4.42 м.д. ЯМР ^1H спектры соединений (IXa,б) не были записаны из-за низкой растворимости. По этой же причине не проводилось определения их молекулярной массы (таблица).

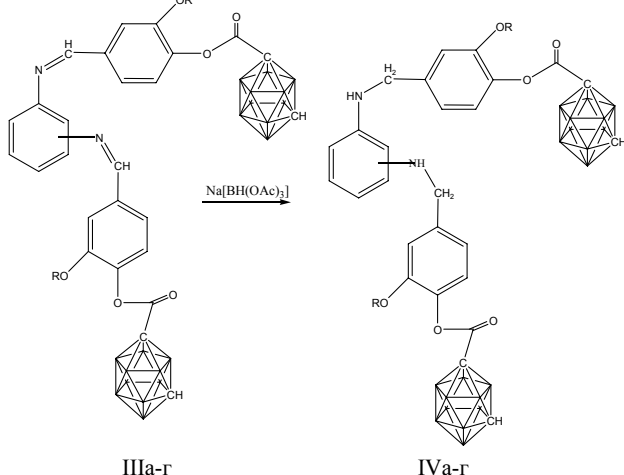
В спектрах ИК и ЯМР ^1H вторичных аминов (Va-x, VIa-л, IXa,б) также присутствуют все полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложнэфирных групп, характерных для данного класса соединений.

N,N' -бис-[3-Алкокси-4-(гидрокси-, алкокси-, ацилокси)фенилметил]-1,3-фенилендиаминны (Va-x, VIa-л). (Общая методика). Раствор 5 ммоль бис-азометина (IIIa-x, IVa-л), 20 ммоль NaBH_4 , 60 ммоль ледяной уксусной кислоты в 70 мл абсолютного бензола оставляли на 18-20 ч при 20-23°C. Раствор промывали

водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 , растворитель удаляли в вакууме. Остаток очищали перекристаллизацией из смеси бензола с гексаном.

поли-[3-Алкокси-4-сукцинилоксифенилметил]-1,3-фенилендиамины (IXa,б). Суспензию 5 ммоль поли-азометина (VIIIa,б), 20 ммоль NaBH_4 , 60 ммоль ледяной уксусной кислоты в 70 мл абсолютного бензола оставляли на 5 суток при периодическом перемешивании на магнитной мешалке при 20-23°C. Полиамины (IXa,б) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, тщательно промывали водой, 5%-ным раствором NaHCO_3 , снова водой небольшим количеством метанола и сушили на воздухе.

Двухядерные *м*-карборансодержащие азометины (IIIa-г), синтез которых описан в Главе 3.28. Книги 2., легко восстанавливаются триацетилосиборгидридом натрия $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ в бензоле при температуре кипения растворителя [93]. Восстановление карборансодержащих азометинов (IIIa-г) в соответствующие амины (IVa-г) завершалось за 0.5-1 ч. Выход двухядерных *м*-карборансодержащих аминов (IVa-г) составлял 90-92%. В условиях восстановления гидролиза сложноэфирных групп так же не происходило.



Строение синтезированных двухядерных *м*-карборансодержащих соединений (IVa-г) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 47.), спектров ИК и ЯМР ^1H . Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H , чистота полученных соединений составляет 95±1%.

Таблица 47.

Свойства *м*-карборансодержащих диаминов (IVa-г).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			
			С	Н	В	N
IVa	90	162-163	46.97	6.28	29.49	3.52
IVб	90	167-168	48.53	6.55	28.43	3.34
IVв	92	145-146	46.83	6.24	28.45	3.50
IVг	91	121-122	48.35	6.52	28.49	3.64

Продолжение таблицы 47.

№	Формула	Вычислено, %				<i>М</i>	
		С	Н	В	N	найдено	вычисл.
IVa	C ₂₈ H ₄₄ B ₂₀ N ₂ O ₆	46.65	6.15	29.99	3.89	704.3	720.9
IVб	C ₃₀ H ₄₈ B ₂₀ N ₂ O ₆	48.11	6.46	28.87	3.74	722.6	748.9
IVв	C ₂₈ H ₄₄ B ₂₀ N ₂ O ₆	46.65	6.15	29.99	3.89	701.0	720.9
IVг	C ₃₀ H ₄₈ B ₂₀ N ₂ O ₆	48.11	6.46	28.87	3.74	713.9	748.9

В ИК спектрах соединений (IVa-г) присутствуют полосы поглощения связей C-H_{Ar} в области 3100-3000, 800-700; C-H_{Карб.} - 3065-3062; C-H_{Alk} - 3000-2800; B-H - 2680-2500; C=O - 1769-1756; C-C_{Аром.} - 1606-1392; C-O - 1282-1041 см⁻¹. В ИК спектрах азометинов (IIIa-г) присутствует характеристическая полоса поглощения C=N в области 1627-1624 см⁻¹, исчезающая в аминах (IVa-г). В ИК спектрах аминов (IVa-г) появляется характеристическая полоса поглощения N-H в области 3406-3390 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H соединений (IVa, в) сигналы протонов MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.74-3.95 м.д., в спектрах соединений (IVб, г) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.20-1.80 м.д. (Me) и квартета - 3.80-4.45 м.д. (CH₂). Сигналы C-H_{Карб.} в соединениях (IVa-г) проявляются в виде уширенного синглета – 3.00-3.05 м.д. Сигналы ароматических протонов в соединениях (IVa-г) расположены в диапазоне 6.80-8.00 м.д. [7].

1,3- и 1,4-бис[3-Метокси- и этокси-4-(*м*-карборан-С-метаноилокси)фенилметил]фенилендиамины (IVa-г). Раствор 5 ммоль азометина (IIIa-г), 20 ммоль NaBH₄, 60 ммоль ледяной уксусной кислоты в 50 мл абсолютного бензола кипятили 0.5-1 ч. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 23-25°C, промывали водой и насыщенным водным раствором NaHCO₃, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли, амины (IVa-г) переосаждали из бензольного раствора гексаном.

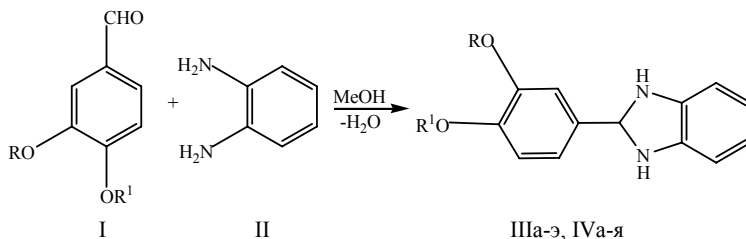
Более подробно материалы подглавы 3.38. изложены в работах [69, 84, 93, 95].

Глава 4.

Синтез гетероциклических соединений на основе сложных эфиров ванилинового ряда.

4.1. Синтез 2-[3-(алкокси)-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-2,3-дигидро-1*H*-бензимидазолов на основе сложных эфиров ванилина и ваниляля

Дальнейшим развитием исследований конденсации замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I), описанных в Главе 1., явилась попытка синтеза азометинов на основе 1,2-фенилендиамина (II). Однако, вместо ожидаемых азометинов были получены 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолы (IIIа-э, IVа-я) [конденсацией ванилина, ваниляля или их простых и сложных эфиров (I) с 1,2-фенилендиамином (II) в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя с выходами 82-89%]. Реакция завершалась за 0.5 ч, протекала в мягких условиях и без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильной сложноэфирной группы [96].



III, R = Me, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me(CH₂)₆C(O) (ж), Me(CH₂)₇C(O) (з), Me(CH₂)₈C(O) (и), Me(CH₂)₁₆C(O) (к), H₂C=CMeC(O) (л), *цикло*-C₆H₁₁C(O) (м), C₆H₅CH₂C(O) (н), C₆H₅(CH₂)₂C(O) (о), C₆H₅C(Me)HCH₂C(O) (п), *Z*-C₆H₅C(H)=C(C≡N)C(O) (р), C₆H₅C(O) (с), 4-ClC₆H₄C(O) (т), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O) (у), 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂C(O) (ф), 4-BrC₆H₄C(O) (х), 3-O₂NC₆H₄C(O) (ц), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O) (ч), MeO(O)C (ш), EtO(O)C (щ), MeO(O)C(CH₂)₂C(O) (ы), Cl₂C=CClCH₂C(O) (э); R = Et, R¹ = H (а), Me (б), MeC(O) (в), EtC(O) (г), PrC(O) (д), Me₂CHC(O) (е), Me₂CHCH₂C(O) (ж), Me(CH₂)₄C(O) (з), Me(CH₂)₅C(O) (и), Me(CH₂)₆C(O) (к), Me(CH₂)₇C(O) (л), Me(CH₂)₈C(O) (м), Me(CH₂)₁₁C(O) (н), Me(CH₂)₁₆C(O) (о), *цикло*-C₆H₁₁C(O) (п), C₆H₅(CH₂)₂C(O) (р), C₆H₅C(Me)HCH₂C(O) (с), *транс*-C₆H₅C(H)=C(H)C(O) (т), *Z*-C₆H₅C(H)=C(C≡N)C(O) (у), 4-MeC₆H₄C(O) (ф), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O) (х), 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂C(O) (ц), 3-O₂NC₆H₄C(O) (ч), 4-O₂NC₆H₄C(O) (ш), 3,5-(O₂N)₂C₆H₃C(O) (щ), MeO(O)C (ы), EtO(O)C (э), MeO(O)C(CH₂)₂C(O) (ю), Cl₂C=CClCH₂C(O) (я).

Таблица 48.

Свойства 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		
			С	Н	N
IIIа	89	-	69.84	6.05	11.23
IIIб	84	-	70.69	6.48	10.65
IIIв	82	-	67.88	5.71	9.42
IIIг	88	-	68.76	6.20	8.97
IIIд	88	-	69.45	6.49	8.68
IIIе	83	-	69.60	6.61	8.74
IIIж	85	-	71.97	7.85	7.15
IIIз	82	-	72.64	8.08	6.95
IIIи	84	-	72.98	8.43	6.64
IIIк	85	92-93	75.87	10.20	5.16
IIIл	83	-	70.04	6.03	8.59
IIIм	89	-	71.96	7.11	7.58
IIIн	85	105-106	73.14	5.87	7.28
IIIо	88	111-112	74.05	6.12	7.01
IIIп	82	78-79	74.62	6.45	6.90
IIIр	85	187-188	72.89	5.05	10.17
IIIс	85	148-149	73.10	5.44	7.85
IIIг ^а	87	166-167	66.68	6.52	7.06
IIIу ^б	84	193-194	61.05	3.97	6.25
IIIф ^в	81	146-147	59.81	4.30	5.94
IIIх ^г	82	180-181	59.72	4.12	6.30
IIIц	86	202-203	64.87	4.51	10.52
IIIч	82	246 (разл.)	58.07	3.93	12.39
IIIш	81	-	64.20	5.45	9.01
IIIщ	81	-	65.22	5.90	8.54
IIIы	84	-	64.35	5.83	7.62
IIIэ ^д	81	-	52.61	3.20	6.35
IVа	88	-	70.43	6.51	10.54
IVб	90	-	71.46	6.98	10.03
IVв	88	-	68.77	6.29	9.05
IVг	84	-	69.59	6.63	8.65
IVд	87	-	70.26	6.80	8.16
IVе	88	-	70.12	6.91	8.24
IVж	86	-	70.83	7.24	7.93
IVз	87	-	71.60	7.54	7.45
IVи	84	-	72.03	7.85	7.21

IVк	86	-	72.51	8.08	7.04
IVл	85	-	73.12	8.29	6.85
IVм	85	-	73.39	8.58	6.67
IVн	81	74-75	74.74	9.14	5.85
IVо	82	96-97	76.10	9.96	5.06
IVп	87	-	72.47	7.39	7.20
IVр	87	121-122	74.63	6.45	7.03
IVс	84	85-86	74.98	6.64	6.52
IVт	88	178-179	74.96	5.95	6.96
IVу	83	180-181	73.31	5.36	9.98
IVф	82	156-157	74.07	6.13	7.01
IVх ^с	86	200-201	61.84	4.20	6.08
IVц ^ж	81	152-153	60.53	4.54	5.70
IVч	84	198-199	65.02	4.83	10.05
IVш	85	210-211	64.80	4.57	10.10
IVщ	87	250 (разл.)	58.93	4.25	12.23
IVы	83	-	65.28	5.96	8.63
IVэ	81	-	66.06	6.19	8.12
IVю	82	-	65.00	6.18	7.28
IVя ^з	81	-	53.42	3.97	6.20

Продолжение таблицы 48.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	Н	найдено	вычислено
IIIа	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂	69.41	5.82	11.56	227.7	242.3
IIIб	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂	70.29	6.29	10.93	242.3	256.3
IIIв	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	67.59	5.57	9.85	267.9	284.3
IIIг	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₃	68.44	6.08	9.39	281.8	298.3
IIIд	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₃	69.21	6.45	9.97	303.7	312.4
IIIе	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₃	69.21	6.45	9.97	305.1	312.4
IIIж	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₃	71.71	7.66	7.60	344.8	368.5
IIIз	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₃	72.22	7.91	7.32	360.2	382.5
IIIи	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₃	72.70	8.13	7.06	379.9	396.5
IIIк	C ₃₂ H ₄₈ N ₂ O ₃	75.55	9.51	5.51	482.4	508.7
IIIл	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃	69.66	5.85	9.03	295.4	310.4
IIIм	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	71.57	6.86	7.95	338.6	352.4
IIIн	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₃	72.76	5.59	7.77	347.5	360.4
IIIо	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₃	73.78	5.92	7.48	358.0	374.4
IIIп	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₃	74.21	6.23	7.21	375.2	388.5
IIIр	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₃	72.53	4.82	10.57	380.8	397.4

IIIc	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₃	72.82	5.24	8.08	336.0	346.4
IIIr ^a	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O ₃	66.23	4.50	7.36	369.3	380.0
IIIy ^б	C ₂₁ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₃	60.74	3.88	6.75	401.1	415.3
IIIф ^в	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄	59.34	4.07	6.29	422.7	445.3
IIIx ^г	C ₂₁ H ₁₇ BrN ₂ O ₃	59.31	4.03	6.59	411.4	425.3
IIIц	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₅	64.45	4.38	10.74	388.6	391.4
IIIч	C ₂₁ H ₁₆ N ₄ O ₇	57.80	3.70	12.84	413.6	434.4
IIIш	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	63.99	5.37	9.33	289.6	300.3
IIIщ	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₄	64.96	5.77	8.91	300.8	314.3
IIIы	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₅	64.05	5.66	7.86	344.2	356.4
IIIэ ^а	C ₁₈ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O ₃	52.26	3.65	6.77	398.6	413.7
IVa	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂	70.29	6.29	10.93	248.9	256.3
IVб	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂	71.09	6.71	10.36	261.3	270.3
IVв	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₃	68.44	6.08	9.39	287.7	298.3
IVг	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₃	69.21	6.45	8.97	298.6	312.4
IVд	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₃	69.92	6.79	8.58	315.0	326.4
IVе	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₃	69.92	6.79	8.58	318.5	326.4
IVж	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₃	70.57	7.11	8.23	326.4	340.4
IVз	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃	71.16	7.39	7.90	339.1	354.4
IVи	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₃	71.71	7.66	7.60	346.8	368.5
IVк	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₃	72.22	7.91	7.32	360.2	382.5
IVл	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₃	72.70	8.13	7.06	383.7	396.5
IVм	C ₂₅ H ₃₄ N ₂ O ₃	73.14	8.35	6.82	394.8	410.6
IVн	C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₃	74.30	8.91	6.19	438.6	452.6
IVо	C ₃₃ H ₅₀ N ₂ O ₃	75.82	9.64	5.36	502.6	522.8
IVп	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₃	72.11	7.15	7.64	349.0	366.5
IVр	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₃	74.21	6.23	7.21	379.3	388.5
IVс	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O ₃	74.60	6.51	6.96	388.4	402.5
IVт	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	74.59	5.74	7.25	369.9	386.4
IVу	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₃	72.98	5.14	10.21	395.2	411.5
IVф	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₃	73.78	5.92	7.48	364.2	374.4
IVх ^е	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₃	61.55	4.23	6.53	409.8	429.3
IVц ^ж	C ₂₃ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₄	60.14	4.39	6.10	442.3	459.3
IVч	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₅	64.69	4.72	10.36	384.6	405.4
IVш	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₅	64.69	4.72	10.36	388.4	405.4
IVщ	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₇	58.67	4.03	12.44	325.1	450.4
IVы	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₄	64.96	5.77	8.91	305.4	314.3
IVэ	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	65.84	6.14	8.53	314.8	328.4
IVю	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₅	64.85	5.99	7.56	360.3	370.4
IVя ^з	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₃ N ₂ O ₃	53.36	4.01	6.55	409.6	427.7

Примечание. а) Найдено Cl, %: 9.04. Вычислено Cl, %: 9.31; б) Найдено Cl, %: 16.88. Вычислено Cl, %: 17.07; в) Найдено Cl, %: 15.70. Вычислено Cl, %: 15.92; г) Найдено Br, %: 18.36. Вычислено Br, %: 18.79; д) Найдено Cl, %: 25.34. Вычислено Cl, %: 25.71; е) Найдено Cl, %: 16.10. Вычислено Cl, %: 16.52; ж) Найдено Cl, %: 15.08. Вычислено Cl, %: 15.44; з) Найдено Cl, %: 24.61. Вычислено Cl, %: 24.87.

2,3-Дигидро-1*H*-бензоимидазолы (IIIа-э, IVа-я) представляли собой окрашенные (преимущественно желтые) вязкие стекловидные или кристаллические вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне и низших спиртах, не растворимые в воде и гексане. 2,3-Дигидро-1*H*-бензоимидазолы не нуждались в дополнительной очистке и не содержали примесей исходных соединений. Строение 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я) было доказано данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, ИК, УФ и спектров ЯМР ^1H (Таблица 48.) [96].

В ИК спектрах 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я) присутствуют полосы поглощения связей N-H в области 3420-3150; C-H_{Ar} 3100-3000, 870-740; C-H_{Alk} - 2990-2870; C=O - 1770-1740 (IIIв-э, IVв-я); C-C_{аром.} - 1600-1370; C-O - 1280-1000 см^{-1} . В ИК спектрах соединений (IIIр, IVу) наличие групп C \equiv N подтверждается полосой поглощения в области 2225-2224 см^{-1} . В ИК спектрах соединений (IIIц, ч, IVч-щ) наличие групп NO₂ подтверждается характеристичными полосами поглощения в области 1541-1525 и 1349-1343 см^{-1} .

В УФ спектрах 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я) присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 238 (3.95), 292 (4.00), соответствующие 2-[3-(алкокси)-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазольным фрагментам.

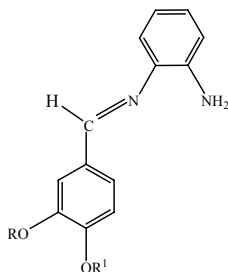
В спектрах ЯМР ^1H 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVб) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.85-3.92 м.д., в спектрах соединений (IVа-я) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.35-1.70 м.д. (Me) и квартета - 4.00-4.40 м.д. (CH₂). Сигналы ароматических протонов 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я) располагаются в области 6.50-8.35 м.д. Сигналы метилиденовых протонов при C(2) 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я) проявляются в виде характерного синглета в области 8.45-8.55 м.д.

В спектрах ИК, УФ и ЯМР ^1H 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложнэфирных групп.

2,3-Дигидро-1*H*-бензоимидазолы являются неустойчивыми соединениями, быстро темнеющими на свету при контакте с кислородом воздуха, в результате окисления с образованием смолообразных веществ. По-видимому, в начале

происходит окислительная дегидратация 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я), приводящая к соответствующим 1*H*-бензоимидазолам, которые подвергаются дальнейшим превращениям. В ИК спектрах образцов 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я) через 1-2 суток стояния при температуре 20-25°C наблюдалось возникновение и постепенное увеличение интенсивности характерной полосы поглощения группы C=N в области 1625-1622 см⁻¹, а в спектрах ЯМР ¹H - постепенное снижение интенсивности сигнала протона при C(2) в области 8.45-8.55 м.д., что подтверждает сделанные предположения. Длительное хранение 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я) возможно в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона в темноте при температуре ниже -5°C.

Как было изложено в Части 3., взаимодействие альдегидов с первичными аминами протекает с образованием азометинов. В продуктах реакции производных ванилина и ваниляля (I) с 1,2-фенилендиаминном (II) соответствующих азометинов не было обнаружено. С целью объяснения этого факта нами были проведены квантовохимические расчеты теплот образования (*H_f*) 2-[3-(алкокси)-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа, г, с, IVб, в, э) и изомерных им соответствующих азометинов - (*E*)-3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)-фенилметил(2-аминофенил)аминов (Va, г,с, VIб, в, э).



Va, г,с, VIб, в, э

R = Me, R¹ = H (Va), EtC(O) (Vб), C₆H₅C(O) (Vс); R = Et, R¹ = Me (VIб), MeC(O) (VIв), EtO(O)C (VIэ).

Квантовохимические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 по программе GAMESS. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов. Были получены следующие значения (*H_f*, ккал/моль) для 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (в квадратных скобках приведены значения *H_f* для изомерных им *E*-азометинов): -25.5 (IIIа), [-12.9 (Va)]; -65.2 (IIIг), [-54.8 (Vг)]; -24.6 (IIIс), [-13.6 (Vс)]; -20.5 (IVб), [-10.5 (VIб)]; -65.8 (IVв), [-55.2 (VIв)]; -109.5 (IVэ), [-97.8 (VIэ)]. Таким образом, соответствующие 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолы (IIIа, г, с, IVб, в, э) являются на 10.0-12.1 ккал/моль термодинамически более устойчивыми соединениями, чем изомерные им *E*-азометины (Va, г,с, VIб, в, э). Именно этим и объясняется

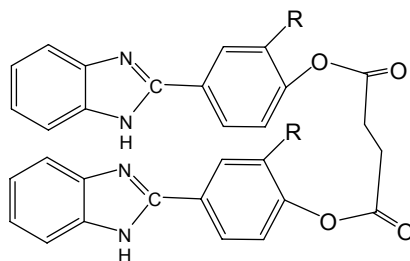
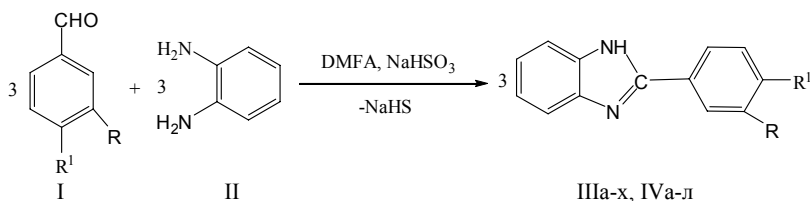
образование 2,3-дигидро-1*H*-бензоимидазолов (IIIа-э, IVа-я), а не азометинов при конденсации альдегидов I с 1,2-фенилендиамином II в условиях термодинамического равновесия.

Более подробно материалы подглавы 4.1. изложены в работе [96].

4.2. Синтез 2-[3-(алкокси)-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолов на основе сложных эфиров ванилина и ваниляля

В подглаве 4.1. сообщалось о синтезе 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-2,3-дигидро-1*H*-бензимидазолов – чрезвычайно неустойчивых и лабильных соединений, быстро темнеющих на свету и при контакте с кислородом воздуха в результате образования смолообразных продуктов окисления [96]. Тогда как функционально замещенные 1*H*-бензимидазолы являются устойчивыми соединениями, проявляющими высокую антивирусную активность, что стимулирует исследования по их синтезу [97]. Однако, попытки адаптировать методику синтеза 1*H*-бензимидазолов, рассчитанную на получение полумикроколичеств целевых соединений (до 0.5 ммоль) и приведенную в работе [278], для препаративного синтеза функционально замещенных 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолов (IIIа-ц, IVа-м) с использованием бензальдегидов ванилинового ряда, их простых и сложных эфиров (I), оказались безуспешными.

Нами разработан препаративный метод синтеза функционально замещенных 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолов (IIIа-ц, IVа-м), полученных окислительной конденсацией бензальдегидов ванилинового ряда, их простых и сложных эфиров (I) с 1,2-фенилендиамином (II) в присутствии мягкого и селективного окислителя - кислого сульфита натрия в среде ДМФА при 80°C. Нами использовалось препаративное стехиометрическое соотношение реагентов [5 ммоль – (I), 5 ммоль – (II) и 1.67 ммоль NaHSO₃], время протекания реакции – 1 ч. Выходы целевых функционально замещенных 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолов (IIIа-ц, IVа-м) составляли 75-85%. Было установлено, что кислый сульфит натрия в процессе окислительной конденсации, количественно восстанавливается в кислый сульфид натрия, что было доказано гравиметрическим определением иона S²⁻ (осажденного в виде ZnS) из водных растворов, полученных после выделения соединений (IIIа и IVа), проведенным по методике [279].



IIIc, IVm

III, R = H, R¹ = MeO (а); R = MeO, R¹ = HO (б), MeO (в), MeC(O)O (г), EtC(O)O (д), PrC(O)O (е), Me₂CHC(O)O (ж), BuC(O)O (з), Me₂CHCH₂C(O)O (и), Me(CH₂)₆C(O)O (к), Me(CH₂)₈C(O)O (л), Me(CH₂)₁₆C(O)O (м), H₂C=C(Me)C(O)O (н), C₆H₅CH₂C(O)O (о), C₆H₅CH(Me)CH₂C(O)O (п), C₆H₅C(O)O (р), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O (с), 4-BrC₆H₄C(O)O (т), 3-O₂NC₆H₄C(O)O (у), MeOC(O)O (ф), EtOC(O)O (х); R = MeO (и); IV, R¹ = EtO, R¹ = HO (а), MeO (б), MeC(O)O (в), EtC(O)O (г), PrC(O)O (д), Me₂CHC(O)O (е), BuC(O)O (ж), Me₂CHCH₂C(O)O (з), 4-MeC₆H₄C(O)O (и), MeOC(O)O (к), EtOC(O)O (л); R = EtO (м).

Полученные соединения (IIIa-ц, IVa-м) представляют собой желтые кристаллические вещества, их строение доказано данными элементного анализа, криоскопическим и хромато-масс-спектрометрическим определением молекулярной массы, данными спектров ИК, УФ и ЯМР ¹H. Чистота полученных соединений по ЯМР ¹H и хромато-масс-спектрометрическим данным, составила 95±1%. Функционально замещенные 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1H-бензимидазолы (IIIa-ц, IVa-м) должны проявлять высокую биологическую активность [280].

2-[3-Алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1H-бензимидазолы (IIIa-ц, IVa-м). Общая методика. Смесь 5 ммоль функционально замещенного бензальдегида ванилинового ряда (I), 5 ммоль 1,2-фенилендиамина (II), 1.67 ммоль кислого сульфита натрия и 2 мл ДМФА перемешивали 1 ч при 80°C, охлаждали до температуры 20-23°C, разбавляли 20 мл метанола (для предотвращения слишком быстрой коагуляции осадка), полученный раствор прибавляли по каплям к 200 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании за 30-45 мин. [При синтезе соединений (IIIц, IVм): на 5 ммоль исходного диальдегида (I) брали двойное количество остальных

ингредиентов]. Выпавший мелкокристаллический осадок соединений (IIIа-ц, IVа-м) отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при температуре 20-23°C в течении 5-7 сут.

2-(4-Метоксифенил)-1H-бензимидазол (IIIа). Выход 76%, т. пл. 222-223°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3085, 3054, 3033, 3005 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2952, 2923, 2855, 2835 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1627 $\text{C}=\text{N}$; 1611, 1501, 1477, 1454, 1436, 1401 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1296, 1255, 1179, 1125, 1034, 966 CO ; 845, 790, 760, 746, 740 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (14000), 250 (9000), 305 (16000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.84 с (3H, MeO), 6.95-8.25 м (9H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 224 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 75.17; H 5.53; N 12.13. M 216.8. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 74.98; H 5.39; N 12.49. M 224.3.

2-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (IIIб). Выход 78%, т. пл. 84-85°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3405 OH; 3060, 3030, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2960, 2927, 2852 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1624 $\text{C}=\text{N}$; 1601, 1515, 1501, 1495, 1460, 1432 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1274, 1213, 1154, 1124, 1032 CO ; 870, 815, 746 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 218 (18000), 302 (10000), 358 (1000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.74 с (3H, MeO), 5.39 с (1H, OH), 6.60-7.95 м (8H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 70.28; H 5.17; N 11.32. M 228.4. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 69.99; H 5.03; N 11.66. M 240.3.

2-(3,4-Диметоксифенил)-1H-бензимидазол (IIIв). Выход 80%, т. пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3060, 2999 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2960, 2932, 2901, 2835 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1623 $\text{C}=\text{N}$; 1605, 1591, 1503, 1453, 1437 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1264, 1233, 1176, 1138, 1023 CO ; 860, 810, 765, 744 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 219 (18000), 306 (14000), 358 (1000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.90 с (3H, 3-MeO), 3.93 с (3H, 4-MeO), 6.80-7.78 м (8H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 254 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 71.09; H 5.58; N 10.82. M 244.0. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 70.85; H 5.55; N 11.02. M 254.3.

2-(4-Ацетилокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (IIIг). Выход 84%, т. пл. 95-96°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3061, 3009 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2961, 2935, 2848 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1766 $\text{C}=\text{O}$; 1624 $\text{C}=\text{N}$; 1501, 1454, 1431 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1268, 1214, 1197, 1214, 1197, 1173, 1122, 1032, 1010 CO ; 877, 830, 766, 746 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 217 (21000), 242 (7000), 280 (13000), 308 (14000), 320 (7000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.29 с (3H, Me), 3.92 с (3H, MeO), 6.85-8.00 м (8H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 282 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 68.41; H 5.19; N 9.64. M 273.6. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.08; H 5.00; N 9.92. M 282.3.

2-(3-Метокси-4-пропионилоксифенил)-1H-бензимидазол (IIIд). Выход 82%, т. пл. 44-45°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3062, 3002 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2978, 2940, 2922, 2883, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1763 $\text{C}=\text{O}$; 1624 $\text{C}=\text{N}$; 1606, 1501, 1460, 1431 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1267, 1203, 1172, 1129, 1075, 1032 CO ; 884, 860, 830, 809, 760, 756 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 218 (21000), 242 (7000), 280 (13000), 308 (14000), 320 (7000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.16 т (3H, Me), 2.55 к (2H, CH_2), 3.91 с (3H, MeO), 6.85-8.00 м (8H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 296 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 69.20; H 5.48; N 9.12. M 282.7. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.91; H 5.44; N 9.45. M 296.3.

2-(4-Бутирилокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (Ше). Выход 85%, т. пл. 54-55°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3061, 3007 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2964, 2934, 2874, 2847 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1762 C=O ; 1624 C=N ; 1606, 1596, 1501, 1457, 1431 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1267, 1240, 1203, 1171, 1128, 1094, 1031 CO ; 871, 832, 802, 760, 744 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 219 (21000), 242 (8000), 280 (13000), 308 (14000), 320 (7000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.03 т (3H, Me), 1.77 м (2H, MeCH_2), 2.54 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 3.91 с (3H, MeO), 6.84-8.00 м (8H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 310 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.95; H 5.92; N 8.87. M 301.4. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.66; H 5.85; N 9.03. M 310.4.

2-(4-Изобутирилокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (Шж). Выход 82%, т. пл. 94-95°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3066, 3035, 3007 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2972, 2937, 2877, 2847 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1759 C=O ; 1624 C=N ; 1607, 1592, 1504, 1463, 1428 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1268, 1242, 1202, 1174, 1126, 1093, 1033 CO ; 867, 813, 783, 765, 743 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 218 (21000), 243 (8000), 280 (13000), 308 (14000), 320 (7000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.38 д (6H, Me_2C), 2.90 м (1H, CH), 3.92 с (3H, MeO), 6.84-8.02 м (8H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 310 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.98; H 5.96; N 8.80. M 303.2. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.66; H 5.85; N 9.03. M 310.4.

2-(4-Валерилокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (Шз). Выход 80%, т. пл. 41-42°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3098, 3060, 3006 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2957, 2931, 2871 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1762 C=O ; 1624 C=N ; 1606, 1593, 1501, 1455, 1463, 1432 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1267, 1231, 1202, 1171, 1127, 1096, 1031 CO ; 868, 825, 784, 762, 744 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 219 (20000), 243 (8000), 282 (13000), 308 (15000), 320 (7000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.98 т (3H, Me), 1.12-1.95 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 2.56 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 3.92 с (3H, MeO), 6.85-8.04 м (8H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 324 $[M]^+$. Найдено, %: C 70.73; H 6.28; N 8.19. M 315.9. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.35; H 6.21; N 8.64. M 324.4.

2-(4-Изовалерилокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (Ши). Выход 77%, т. пл. 103-104°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3067, 3035, 3007 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2972, 2938, 2877, 2847 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1758 C=O ; 1624 C=N ; 1607, 1593, 1504, 1463, 1428 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1268, 1244, 1174, 1126, 1093, 1033 CO ; 867, 814, 783, 765, 743 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 218 (22000), 243 (8000), 280 (14000), 308 (14000), 320 (7000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.14 д (6H, Me_2C), 1.45-2.92 м (3H, CH и CH_2), 3.92 с (3H, MeO), 6.85-8.00 м (8H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 324 $[M]^+$. Найдено, %: C 70.78; H 6.22; N 8.36. M 318.0. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.35; H 6.21; N 8.64. M 324.4.

2-(4-Каприлоилокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (Шк). Выход 79%, т. пл. 59-60°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3062, 3040, 3025, 3015, 3003 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2955, 2927, 2867, 2855 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1756 C=O ; 1624 C=N ; 1606, 1504, 1454, 1426 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1269, 1246, 1200, 1172, 1131, 1104, 1033 CO ; 870, 825, 760, 745 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 218 (23000), 243 (8000), 280 (14000), 308 (14000), 320 (7000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.94 т (3H, Me), 1.34 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 1.82 м (2H,

MeCH₂), 2.60 т (2H, CH₂C(O)), 3.92 с (3H, MeO), 6.84-8.00 м (8H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 366 [M]⁺. Найдено, %: С 72.56; Н 7.28; N 7.30. *M* 352.5. C₂₂H₂₆N₂O₃. Вычислено, %: С 72.11; Н 7.15; N 7.64. *M* 366.5.

2-(4-Каприноилокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (Шл). Выход 78%, т. пл. 43-44°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3060, 3005 CH_{аром.}; 2954, 2925, 2854 CH_{алиф.}; 1764 C=O; 1624 C=N; 1606, 1503, 1456, 1435 C=C_{аром.}; 1270, 1232, 1202, 1175, 1134, 1106, 1034 CO; 885, 860, 840, 812, 765, 745 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 218 (22000), 244 (8000), 280 (14000), 308 (14000), 320 (7000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.93 т (3H, Me), 1.35 м [12H, (CH₂)₆], 1.84 м (2H, MeCH₂), 2.60 т (2H, CH₂C(O)), 3.92 с (3H, MeO), 6.84-8.00 м (8H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: С 73.39; Н 7.73; N 6.85. *M* 383.4. C₂₄H₃₀N₂O₃. Вычислено, %: С 73.07; Н 7.66; N 7.10. *M* 394.5.

2-(3-Метокси-4-стеароилоксифенил)-1H-бензимидазол (Шм). Выход 81%, т. пл. 42-43°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3076, 3060, 3004 CH_{аром.}; 2965, 2918, 2850 CH_{алиф.}; 1765 C=O; 1624 C=N; 1602, 1503, 1466, 1434 C=C_{аром.}; 1268, 1240, 1202, 1174, 1128, 1031 CO; 870, 835, 760, 745, 730 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 218 (2100), 243(8000), 280 (1300), 308 (14000), 320 (600). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.91 т (3H, Me), 1.10-2.14 м [30H, (CH₂)₁₅], 2.68 т (2H, CH₂C(O)), 3.92 с (3H, MeO), 6.84-8.04 м (8H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: С 76.04; Н 9.29; N 5.33. *M* 482.0. C₃₂H₄₆N₂O₃. Вычислено, %: С 75.85; Н 9.15; N 5.53. *M* 506.7.

2-(4-Метакрилоилокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (Шн). Выход 80%, т. пл. 119-120°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090, 3080, 3070, 3060, 3030, 3004 CH_{аром.}; 2962, 2924, 2852 CH_{алиф.}; 1739 C=O; 1636 C=C; 1624 C=N; 1607, 1501, 1454, 1431 C=C_{аром.}; 1267, 1203, 1175, 1126, 1032 CO; 880, 820, 760, 745 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 213 (24000), 244 (7000), 308 (13000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.10 с (3H, Me), 3.92 с (3H, MeO), 5.81 с и 6.41 с (1H и 1H, C=CH₂), 6.85-8.00 м (8H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: С 70.42; Н 5.24; N 8.78. *M* 288.1. C₁₈H₁₆N₂O₃. Вычислено, %: С 70.12; Н 5.23; N 9.09. *M* 308.3.

2-(3-Метокси-4-фенилацетилоксифенил)-1H-бензимидазол (Шю). Выход 82%, т. пл. 56-57°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090, 3070, 3045, 3006 CH_{аром.}; 2961, 2934, 2849 CH_{алиф.}; 1760 C=O; 1624 C=N; 1605, 1498, 1454, 1431 C=C_{аром.}; 1267, 1233, 1202, 1174, 1120, 1030 CO; 840, 827, 760, 745, 730, 700 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 210 (30000), 245 (7000), 308 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.82 с (2H, CH₂), 3.93 с (3H, MeO), 6.90-8.00 м (13H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: С 74.10; Н 5.13; N 8.49. *M* 343.7. C₂₂H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: С 73.73; Н 5.06; N 7.82. *M* 358.4.

2-[3-Метокси-4-(3-фенилбутирилокси)]-1H-бензимидазол (Шп). Выход 80%, т. пл. 59-60°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090, 3060, 3026, 3003 CH_{аром.}; 2961, 2925, 2890, 2870, 2850 CH_{алиф.}; 1759 C=O; 1624 C=N; 1605, 1499, 1452, 1431 C=C_{аром.}; 1266, 1233, 1201, 1175, 1081, 1032 CO; 880, 840, 765, 745, 700 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 210 (29000), 244 (7000), 308 (12000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.45 д

(3H, Me), 2.92 д (2H, CH₂), 3.40 к (1H, CH), 3.93 с (3H, MeO), 6.90-8.00 м (13H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: С 74.83; Н 5.80; N 7.00. *M* 372.5. C₂₄H₂₂N₂O₃. Вычислено, %: С 74.59; Н 5.74; N 7.25. *M* 386.4.

2-(4-Бензоилокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (Шр). Выход 85%, т. пл. 82-83°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3061, 3040, 3008 CH_{аром.}; 2961, 2933, 2850 CH_{алиф.}; 1743 C=O; 1625 C=N; 1501, 1452, 1429 C=C_{аром.}; 1263, 1202, 1174, 1122, 1079, 1058, 1024 CO; 872, 818, 799, 760, 746, 706, 685 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (30000), 210 (25000), 308 (16000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.94 с (3H, MeO), 6.90-8.18 м (13H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: С 73.56; Н 4.82; N 7.86. *M* 331.8. C₂₁H₁₆N₂O₃. Вычислено, %: С 73.24; Н 4.68; N 8.13. *M* 344.4.

2-[4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксифенил]-1H-бензимидазол (Шс). Выход 83%, т. пл. 77-78°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3069, 3009 CH_{аром.}; 2960, 2924, 2851 CH_{алиф.}; 1753 C=O; 1625 C=N; 1606, 1584, 1500, 1463, 1431 C=C_{аром.}; 1266, 1236, 1199, 1173, 1147, 1121, 1085, 1031 CO; 873, 822, 760, 744 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 220 (40000), 244 (22000), 309 (16000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.94 с (3H, MeO), 6.90-8.16 м (11H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: С 61.32; Н 3.58; Cl 16.90; N 6.29. *M* 395.5. C₂₁H₁₄Cl₂N₂O₃. Вычислено, %: С 61.03; Н 3.41; Cl 17.16; N 6.78. *M* 413.3.

2-[4-(4-Бромбензоилокси)-3-метоксифенил]-1H-бензимидазол (Шт). Выход 84%, т. пл. 108-109°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3070, 3060, 3040, 3005 CH_{аром.}; 2970, 2921, 2860, 2850 CH_{алиф.}; 1740 C=O; 1627 C=N; 1609, 1589, 1508, 1450, 1435, 1400 C=C_{аром.}; 1261, 1202, 1172, 1122, 1071, 1032, 1011 CO; 876, 840, 804, 747 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 203 (32000), 248 (22000), 308 (18000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.94 с (3H, MeO), 6.90-8.24 м (12H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: С 59.84; Н 3.66; Br 18.31; N 6.34. *M* 415.7. C₂₁H₁₅BrN₂O₃. Вычислено, %: С 59.59; Н 3.57; Br 18.88; N 6.62. *M* 423.3.

2-[4-(3-Нитробензоилокси)-3-метоксифенил]-1H-бензимидазол (Шу). Выход 83%, т. пл. 70-71°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3084, 3070, 3010 CH_{аром.}; 2980, 2932, 2872, 2853 CH_{алиф.}; 1746 C=O; 1627 C=N; 1616, 1608, 1500, 1473, 1460, 1432 C=C_{аром.}; 1532, 1350 NO₂; 1291, 1254, 1201, 1175, 1114, 1056, 1032 CO; 862, 811, 785, 746, 715 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 217 (34000), 242 (13000), 309 (16000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.94 с (3H, MeO), 6.90-8.42 м (12H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: С 65.06; Н 3.87; N 10.30. *M* 380.1. C₂₁H₁₅N₃O₅. Вычислено, %: С 64.78; Н 3.88; N 10.79. *M* 389.4.

2-(4-Метилкарбонатоокси-3-метоксифенил)-1H-бензимидазол (Шф). Выход 77%, т. пл. 58-59°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3059, 3009 CH_{аром.}; 2956, 2940, 2890, 2848 CH_{алиф.}; 1768 C=O; 1625 C=N; 1608, 1502, 1455, 1438 C=C_{аром.}; 1259, 1204, 1176, 1124, 1056, 1030 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 218 (21000), 242 (7000), 280 (13000), 308 (14000), 320 (7000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.92 (3H, 3-MeO), 3.96с [3H, 4-MeOC(O)O], 6.84-8.00 м (8H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: С

64.71; Н 4.87; N 9.02. *M* 287.2. $C_{16}H_{14}N_2O_4$. Вычислено, %: С 64.42; Н 4.73; N 9.39. *M* 298.3.

2-(3-Метокси-4-этилкарбонатооксифенил)-1*H*-бензимидазол (IIIх). Выход 79%, т. пл. 50-51°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3060, 3007 $CH_{аром.}$; 2979, 2936, 2874, 2850 $CH_{алиф.}$; 1764 C=O; 1625 C=N; 1608, 1503, 1464, 1431 C=C_{аром.}; 1251, 1203, 1177, 1122, 1095, 1053, 1030 CO; 860, 834, 803, 775, 765, 744 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ε): 218 (22000), 243 (7000), 280 (12000), 308 (14000), 320 (7000). Спектр ЯМР 1H , δ, м.д.: 1.45 т (3H, Me), 3.92 с (3H, MeO), 4.18 к (2H, CH₂), 6.85-8.00 м (8H, NH и $CH_{аром.}$). Найдено, %: С 65.70; Н 5.26; N 8.50. *M* 304.6. $C_{17}H_{16}N_2O_4$. Вычислено, %: С 65.38; Н 5.16; N 8.97. *M* 312.3.

2-(3-Метокси-4-сукцинилоксифенил)-1*H*-бензимидазол (IIIц). Выход 80%, т. пл. 92-93°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3062, 3008 $CH_{аром.}$; 2960, 2927, 2851 $CH_{алиф.}$; 1762 C=O; 1625 C=N; 1606, 1501, 1454, 1430 C=C_{аром.}; 1267, 1231, 1201, 1126, 1032 CO; 883, 824, 806, 760, 746 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ε): 216 (38000), 243 (12000), 280 (23000), 308 (20000), 318 (12000). Спектр ЯМР 1H , δ, м.д.: 3.06 с [4H, (CH₂)₂], 3.92 с (6H, 2MeO), 6.82-8.00 м (16H, 2NH и $CH_{аром.}$). Найдено, %: С 68.54; Н 4.82; N 9.71. *M* 542.3. $C_{32}H_{26}N_4O_6$. Вычислено, %: С 68.32; Н 4.66; N 9.96. *M* 562.6.

2-(4-Гидрокси-3-этоксифенил)-1*H*-бензимидазол (IVа). Выход 75%, т. пл. 107-108°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3374 OH; 3061, 3040, 3002 $CH_{аром.}$; 2979, 2929, 2898, 2870, 2845 $CH_{алиф.}$; 1628 C=N; 1601, 1501, 1475, 1451, 1394 C=C_{аром.}; 1271, 1232, 1209, 1125, 1041 CO; 872, 810, 760, 746 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ε): 216 (18000), 304 (10000), 357 (1000). Спектр ЯМР 1H , δ, м.д.: 1.27 т (3H, Me), 4.06 к (2H, CH₂O), 6.04 уш. с (1H, OH), 6.60-7.93 м (8H, NH и $CH_{аром.}$). Найдено, %: С 71.11; Н 5.68; N 10.86. *M* 243.5. $C_{15}H_{14}N_2O_2$. Вычислено, %: С 70.85; Н 5.55; N 11.02. *M* 254.3.

2-(4-Метокси-3-этоксифенил)-1*H*-бензимидазол (IVб). Выход 78%, т. пл. 72-73°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3060, 3030, 3002 $CH_{аром.}$; 2982, 2928, 2902, 2880, 2860, 2840 $CH_{алиф.}$; 1625 C=N; 1606, 1590, 1501, 1475, 1450, 1392 C=C_{аром.}; 1263, 1138, 1027 CO; 878, 811, 766, 746 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ε): 218 (17000), 305 (14000), 358 (1000). Спектр ЯМР 1H , δ, м.д.: 1.28 т (3H, Me), 3.82 с (3H, MeO), 3.90 к (2H, CH₂O), 6.55-7.85 м (8H, NH и $CH_{аром.}$). Масс-спектр: 268 $[M]^+$. Найдено, %: С 71.92; Н 6.16; N 10.05. *M* 258.7. $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Вычислено, %: С 71.62; Н 6.01; N 10.44. *M* 268.3.

2-(4-Ацетилокси-3-этоксифенил)-1*H*-бензимидазол (IVв). Выход 82%, т. пл. 66-67°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3060, 3038, 3002 $CH_{аром.}$; 2979, 2928, 2901, 2845 $CH_{алиф.}$; 1767 C=O; 1627 C=N; 1605, 1501, 1475, 1449, 1394 C=C_{аром.}; 1269, 1212, 1187, 1123, 1040, 1010 CO; 870, 830, 808, 760, 746 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ε): 218 (22000), 243 (8000), 280 (14000), 308 (14000), 320 (7000). Спектр ЯМР 1H , δ, м.д.: 1.27 т (3H, Me), 2.32 с (3H, Me), 3.95 к (2H, CH₂O), 7.00-7.95 м (8H, NH и

CH_{аром.}). Масс-спектр: 296 [M]⁺. Найдено, %: C 69.14; H 5.62; N 9.06. *M* 284.0. C₁₇H₁₆N₂O₃. Вычислено, %: C 68.91; H 5.44; N 9.45. *M* 296.3.

2-(4-Пропионилокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (IVг). Выход 81%, т. пл. 63-64°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3059, 3025, 3006 CH_{аром.}; 2980, 2939, 2898, 2880, 2850 CH_{алиф.}; 1764 C=O; 1627 C=N; 1607, 1501, 1475, 1449, 1430, 1393 C=C_{аром.}; 1268, 1173, 1125, 1076, 1042 CO; 885, 835, 812, 760, 745 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 219 (22000), 244 (7000), 292 (14000), 308 (16000), 325 (7000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.32 т (3H, MeCH₂C(O)), 1.37 т (3H, MeCH₂O), 2.60 к (2H, CH₂C(O)), 4.14 к (2H, CH₂O), 7.05-7.90 м (8H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 310 [M]⁺. Найдено, %: C 69.93; H 5.99; N 8.86. *M* 301.6. C₁₈H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: C 69.66; H 5.85; N 9.03. *M* 310.4.

2-(4-Бутирилокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (IVд). Выход 82%, т. пл. 52-53°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3065, 3049, 3004 CH_{аром.}; 2970, 2933, 2878, 2855 CH_{алиф.}; 1752 C=O; 1627 C=N; 1605, 1591, 1504, 1475, 1452, 1441, 1400, 1392 C=C_{аром.}; 1270, 1247, 1198, 1134, 1108, 1096, 1041 CO; 869, 823, 790, 760, 744 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 222 (22000), 241 (15000), 290 (22000), 308 (24000), 321 (17000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.03 т (3H, MeCH₂C(O)), 1.37 т (3H, MeCH₂O), 1.71 м (2H, MeCH₂CH₂), 2.52 т (2H, CH₂C(O)), 4.16 к (2H, CH₂O), 7.05-8.00 м (8H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 324 [M]⁺. Найдено, %: C 70.74; H 6.35; N 8.28. *M* 313.8. C₁₉H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: C 70.35; H 6.21; N 8.64. *M* 324.4.

2-(4-Изобутирилокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (IVе). Выход 80%, т. пл. 161-162°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3062, 3030, 3003 CH_{аром.}; 2977, 2933, 2900, 2877, 2855 CH_{алиф.}; 1763 C=O; 1628 C=N; 1608, 1592, 1500, 1470, 1447, 1392 C=C_{аром.}; 1266, 1179, 1124, 1092, 1040 CO; 866, 810, 761, 744 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 220 (22000), 242 (15000), 290 (21000), 308 (24000), 321 (16000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.35 д (6H, Me₂C), 1.42 т (3H, Me), 2.86 м (1H, CH), 4.16 к (2H, CH₂O), 7.02-8.00 м (8H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 324 [M]⁺. Найдено, %: C 70.78; H 6.31; N 8.37. *M* 316.3. C₁₉H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: C 70.35; H 6.21; N 8.64. *M* 324.4.

2-(4-Валерилокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (IVж). Выход 84%, т. пл. 138-139°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3057, 3031, 3003 CH_{аром.}; 2955, 2926, 2901, 2971, 2863 CH_{алиф.}; 1766 C=O; 1627 C=N; 1608, 1595, 1503, 1486, 1458, 1435, 1392 C=C_{аром.}; 1254, 1232, 1192, 1131, 1096, 1039 CO; 893, 870, 830, 760, 755 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 220 (23000), 242 (15000), 290 (21000), 307 (24000), 321 (16000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.96-1.50 м (6H, 2Me), 1.55-2.20 м [4H, (2CH₂)₂], 2.52 т (2H, CH₂C(O)), 4.16 к (2H, CH₂O), 7.00-8.00 м (8H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 338 [M]⁺. Найдено, %: C 71.25; H 6.63; N 8.07. *M* 322.5. C₂₀H₂₂N₂O₃. Вычислено, %: C 70.99; H 6.55; N 8.28. *M* 338.4.

2-(4-Изовалерилокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (IVз). Выход 81%, т. пл. 56-57°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3061, 3030, 3004 CH_{аром.}; 2961, 2931, 2900, 2873, 2850 CH_{алиф.}; 1761 C=O; 1627 C=N; 1607, 1501, 1474, 1448, 1431, 1392

C=C_{аром.}; 1265, 1181, 1151, 1121, 1091, 1040 CO; 867, 831, 766, 744 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 220 (24000), 243 (15000), 290 (22000), 307 (24000), 321 (16000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.12 д (6H, Me₂C), 1.42 т (3H, Me), 1.40-2.90 м (3H, CH и CH₂), 4.15 к (2H, CH₂O), 7.00-8.02 м (8H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 338 [M]⁺. Найдено, %: C 71.18; H 6.67; N 7.54. *M* 329.1. C₂₀H₂₂N₂O₃. Вычислено, %: C 70.99; H 6.55; N 8.28. *M* 338.4.

2-[4-(4-Метилбензоилокси)-3-этоксифенил]-1H-бензимидазол (IVи).

Выход 80%, т. пл. 86-87°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3060, 3040, 3005 CH_{аром.}; 2978, 2925, 2905, 2880, 2850 CH_{алиф.}; 1741 C=O; 1626 C=N; 1610, 1504, 1475, 1444, 1392 C=C_{аром.}; 1263, 1194, 1177, 1122, 1062, 1039, 1019 CO; 873, 840, 830, 811, 760, 744 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 309 (30000), 340 (19000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.44 т (3H, MeCH₂), 2.49 с (3H, MeC₆H₄), 4.18 к (2H, CH₂O), 7.00-8.22 м (12H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: C 74.45; H 5.46; N 7.23. *M* 360.8. C₂₃H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: C 74.18; H 5.41; N 7.52. *M* 372.4.

2-(4-Метилкарбонатоокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (IVк).

Выход 75%, т. пл. 71-72°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3060, 3030, 3004 CH_{аром.}; 2980, 2956, 2931, 2898, 2853 CH_{алиф.}; 1770 C=O; 1626 C=N; 1608, 1501, 1475, 1443, 1394 C=C_{аром.}; 1259, 1197, 1125, 1055, 1039 CO; 874, 830, 820, 776, 767, 745 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 223 (22000), 241 (15000), 290 (22000), 308 (24000), 321 (17000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.27 т (3H, Me), 3.95 к (2H, CH₂O), 3.96с (3H, MeO), 7.00-7.94 м (8H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: C 65.57; H 5.22; N 8.64. *M* 313.6. C₁₇H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: C 65.38; H 5.16; N 8.97. *M* 312.3.

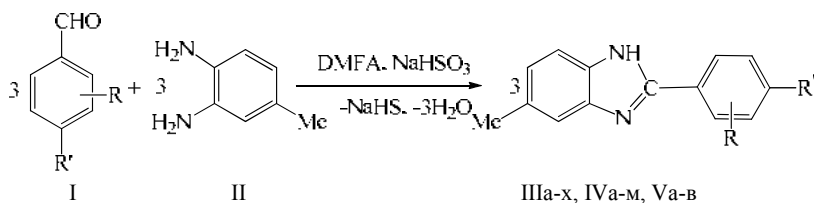
2-(4-Этилкарбонатоокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (IVл).

Выход 77%, т. пл. 56-57°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3061, 3027, 3003 CH_{аром.}; 2981, 2931, 2900, 2855 CH_{алиф.}; 1765 C=O; 1626 C=N; 1608, 1503, 1475, 1447, 1431, 1394 C=C_{аром.}; 1249, 1195, 1124, 1095, 1040 CO; 867, 830, 809, 772, 760, 745 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 222 (21000), 242 (15000), 290 (22000), 308 (24000), 322 (17000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20-1.72 м (6H, 2Me), 4.00-4.54 м (4H, 2CH₂O), 7.00-7.96 м (8H, NH и CH_{аром.}). Найдено, %: C 66.59; H 5.64; N 8.19. *M* 318.2. C₁₈H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: C 66.25; H 5.56; N 8.58. *M* 326.3.

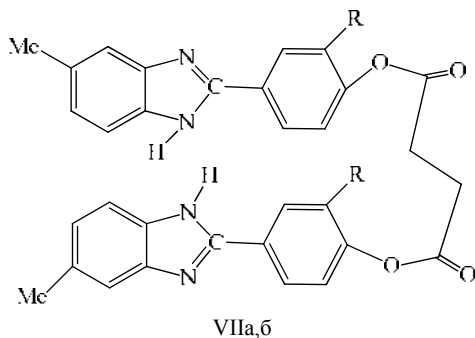
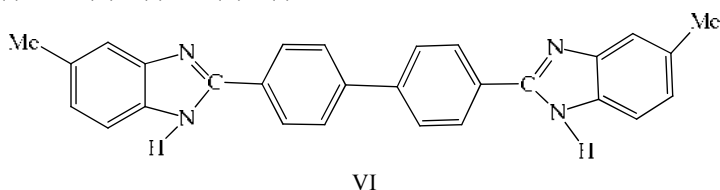
2-(4-Сукцинилокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (IVм).

Выход 83%, т. пл. 111-112°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3062, 3030, 3002 CH_{аром.}; 2979, 2928, 2897, 2855 CH_{алиф.}; 1764 C=O; 1627 C=N; 1610, 1501, 1475, 1447, 1429, 1395 C=C_{аром.}; 1265, 1232, 1194, 1123, 1039 CO; 885, 838, 803, 762, 746 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 214 (39000), 242(13000), 280 (24000), 308 (20000), 318 (13000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.26 т (6H, Me), 3.06 с [4H, (CH₂)₂], 3.95 к (4H, 2CH₂O), 6.82-8.02 м (16H, 2NH и CH_{аром.}). Найдено, %: C 69.47; H 5.21; N 9.18. *M* 576.7. C₃₃H₃₀N₄O₆. Вычислено, %: C 69.14; H 5.12; N 9.49. *M* 590.6.

По полностью аналогичной схеме были синтезированы 5-метил-2-арил-1H-бенз[*d*]имидазолы (IIIа-х, IVа-м, Va-в, VI, VIIа,б) [132].



III, R = R' = H (а); R = H, R' = MeO (б); 3-R = HO, R' = MeO (в); 3-R = MeO, R' = HO (г), MeO (д), MeC(O)O (е), EtC(O)O (ж), PrC(O)O (з), Me₂CHC(O)O (и), BuC(O)O (к), Me₂CHCH₂C(O)O (л), Me(CH₂)₈C(O)O (м), Me(CH₂)₁₆C(O)O (н), H₂C=C(Me)C(O)O (о), C₆H₅CH(Me)CH₂C(O)O (п), C₆H₅C(O)O (р), 2,4-Cl₂C₆H₃C(O)O (с), 3-O₂NC₆H₄C(O)O (т), *l*-AdC(O)O (у), MeOC(O)O (ф), EtOC(O)O (х); IV, 3-R = EtO, R' = HO (а), MeO (б), MeC(O)O (в), EtC(O)O (г), PrC(O)O (д), Me₂CHC(O)O (е), BuC(O)O (ж), Me₂CHCH₂C(O)O (з), 4-MeC₆H₄C(O)O (и), *l*-AdC(O)O (к), MeOC(O)O (л), EtOC(O)O (м); V, 2-R = R' = HO (а), MeC(O)O (б), EtC(O)O (в).



VII, R = MeO (а); R = EtO (б).

Полученные соединения (IIIa-x, IVa-m, Va-в, VI, VIIa,б) представляют собой желтые кристаллические вещества, их строение доказано данными элементного анализа и хромато-масс-спектрометрическим определением молекулярной массы, данными спектров ИК, УФ и ЯМР ¹H. Синтезированные соединения (IIIa-x, IVa-m, Va-в, VI, VIIa,б), согласно данным ЯМР ¹H спектров и хромато-масс-спектрометрии, образуются в форме только одного из двух возможных региоизомеров – 5-метил-2-арил-1H-бенз[d]имидазолов. Чистота полученных соединений составила 95±1%.

С целью подтверждения приписанной синтезированным 1*H*-бенз[*d*]имидазолам (IIIа-х, IVа-м, Va-в, VI, VIIа,б) – 5-метил-2-арил-конфигурации, были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f) для 5-метил-2-арил-1*H*-бенз[*d*]имидазолов (IIIд,п, IVг,е) и изомерных им 6-метил-2-арил-1*H*-бенз[*d*]имидазолов (VIIIд,п, IXг,е). Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 по программе GAMESS с полной оптимизацией всех длин связей, валентных и двугранных углов. Были получены следующие значения H_f (ккал/моль), для 5-метил-2-арил-1*H*-бенз[*d*]имидазолов (IIIд,п, IVг,е), [в скобках приведены значения для 6-метил-2-арил-1*H*-бенз[*d*]имидазолов (VIIIд,п, IXг,е)]: -55.43 (IIIд), [-54.58 (VIIIд)]; -19.50 (IIIп), [-18.64 (VIIIп)]; -65.92 (IVг), [-65.40 (IXг)]; -70.18 (IVе), [-70.00 (IXе)]. Из полученных расчетов следует, что 5-метил-2-арил-1*H*-бенз[*d*]имидазолы на 0.18-0.86 ккал/моль (согласно расчетов MNDO PM3) термодинамически более устойчивы, чем изомерные им 6-метил-2-арил-1*H*-бенз[*d*]имидазолы, чем и объясняется их образование в условиях динамического равновесия.

5-Метил-2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бенз[*d*]имидазолы (IIIа-х, IVа-м, Va-в, VI, VIIа,б). Общая методика. Смесь 5 ммоль замещенного бензальдегида (I), 5 ммоль 1-метил-3,4-фенилендиамин (II), 1.67 ммоль кислого сульфита натрия и 2 мл ДМФА перемешивали 1 ч при 80°C, охлаждали до температуры 20-23°C, разбавляли 20 мл метанола (для предотвращения слишком быстрой коагуляции осадка), полученный раствор прибавляли по каплям к 200 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании за 30-45 мин. [При синтезе соединений (VI, VIIа,б): на 5 ммоль исходного диальдегида (I) брали двойное количество остальных ингредиентов]. Выпавший мелкокристаллический осадок соединений (IIIа-х, IVа-м, Va-в, VI, VIIа,б) отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при температуре 20-23°C в течении 5-7 сут.

5-Метил-2-фенил-1*H*-бенз[*d*]имидазол (IIIа). Выход 85%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 84-85°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3085, 3055, 3033 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2952, 2923, 2835 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1627 C=N; 1611, 1500, 1474, 1454, 1436 C=C_{аром.}; 845, 790, 760, 740 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 210 (15000), 244 (9000), 308 (15000), 320 (8000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.44 с (3H, Me), 6.80-8.04 м (9H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 208 [M]⁺. Найдено, %: C 80.44; H 5.56; N 13.09. C₁₄H₁₂N₂. Вычислено, %: C 80.74; H 5.81; N 13.45. *M* 208.26.

5-Метил-2-(4-метоксифенил)-1*H*-бенз[*d*]имидазол (IIIб). Выход 88%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 67-68°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3085, 3033, 3005 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2970, 2923, 2855 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1627 C=N; 1600, 1512, 1453 C=C_{аром.}; 1296, 1255, 1179, 1034, 966 C-O; 860, 801 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 211 (14000), 246 (9000), 308 (16000), 319 (8000). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.44 с (3H, Me), 3.84 с (3H, MeO), 6.82-8.24 м (8H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 238 [M]⁺.

Найдено, %: С 75.93; Н 6.12; N 11.42. $C_{15}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 75.61; Н 5.92; N 11.76. *M* 238.28.

2-(3-Гидрокси-4-метоксифенил)-5-метил-1*H*-бенз[*d*]имидазол (Шв).

Выход 86%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 107-108°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3374 OH; 3067, 3030, 3004 $CH_{аром.}$; 2962, 2929, 2854, 2839 $CH_{алиф.}$; 1614, 1591, 1510, 1441 $C=C_{аром.}$; 1275, 1216, 1177, 1031, 1025 C-O; 870, 805, 763. $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 213 (25000), 244 (6000), 313 (12000), 325 (5000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.44 с (3H, Me), 3.84 с (3H, MeO), 5.60 с (1H, OH), 6.60-7.94 м (7H, NH и $CH_{аром.}$). Масс-спектр: 254 $[M]^+$. Найдено, %: С 71.20; Н 5.68; N 10.86. $C_{15}H_{14}N_2O_2$. Вычислено, %: С 70.85; Н 5.55; N 11.02. *M* 254.28.

2-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-5-метил-1*H*-бенз[*d*]имидазол

(Шг). Выход 82%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 80-81°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400 OH; 3060, 3032, 3004 $CH_{аром.}$; 2960, 2928, 2852 $CH_{алиф.}$; 1624 $C=N$; 1602, 1512, 1501, 1495, 1460, 1434 $C=C_{аром.}$; 1274, 1213, 1154, 1124, 1032 C-O; 870, 816, 744 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 214 (24000), 342 (6000), 314 (12000), 324 (5000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.44 с (3H, Me), 3.75 с (3H, MeO), 5.50 с (1H, OH), 6.62-7.95 м (7H, NH и $CH_{аром.}$). Масс-спектр: 254 $[M]^+$. Найдено, %: С 71.08; Н 5.79; N 10.80. $C_{15}H_{14}N_2O_2$. Вычислено, %: С 70.85; Н 5.55; N 11.02. *M* 254.28.

2-(3,4-Диметоксифенил)-5-метил-1*H*-бенз[*d*]имидазол (Шд).

Выход 80%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 91-92°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3060, 3003 $CH_{аром.}$; 2960, 2934, 2926, 2850 $CH_{алиф.}$; 1624 $C=N$; 1605, 1592, 1504, 1455, 1437 $C=C_{аром.}$; 1264, 1233, 1176, 1138, 1023 C-O; 860, 810, 765, 746 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 215 (22000), 342 (6000), 314 (12000), 325 (6000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.44 с (3H, Me), 3.89 с (3H, 3-MeO), 3.92 с (3H, 4-MeO), 6.80-7.80 м (7H, NH и $CH_{аром.}$). Масс-спектр: 268 $[M]^+$. Найдено, %: С 72.02; Н 6.21; N 10.12. $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Вычислено, %: С 71.62; Н 6.01; N 10.44. *M* 268.31.

2-(4-Ацетилокси-3-метоксифенил)-5-метил-1*H*-бенз[*d*]имидазол (Ше).

Выход 87%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 94-95°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3071, 3009 $CH_{аром.}$; 2962, 2938, 2922, 2856 $CH_{алиф.}$; 1765 $C=O$; 1625 $C=N$; 1605, 1509, 1463, 1431 $C=C_{аром.}$; 1277, 1214, 1196, 1174, 1122, 1032, 1011 C-O; 862, 831, 804 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 213 (23000), 345 (6000), 313 (11000), 326 (6000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 3.92 с (3H, MeO), 6.80-8.00 м (7H, NH и $CH_{аром.}$). Масс-спектр: 296 $[M]^+$. Найдено, %: С 69.32; Н 5.58; N 9.03. $C_{17}H_{16}N_2O_3$. Вычислено, %: С 68.91; Н 5.44; N 9.45. *M* 296.33.

5-Метил-2-(3-метокси-4-пропионилоксифенил)-1*H*-бенз[*d*]имидазол

(Шж). Выход 86%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 75-76°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3062, 3004 $CH_{аром.}$; 2978, 2940, 2926, 2884, 2850 $CH_{алиф.}$; 1764 $C=O$; 1624 $C=N$; 1606, 1501, 1460, 1432 $C=C_{аром.}$; 1267, 12043, 1176, 1130, 1075, 1032 C-O; 884, 860, 830, 760 $CH_{аром.}$. УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (ϵ): 213 (24000), 243 (6000), 313 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.16 т (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 2.56 к (2H, CH_2), 3.91 с (3H, MeO), 6.82-8.00 м (7H, NH и $CH_{аром.}$). Масс-спектр: 310 $[M]^+$.

Найдено, %: С 69.94; Н 6.03; N 8.65. $C_{18}H_{18}N_2O_3$. Вычислено, %: С 69.66; Н 5.85; N 9.03. *М* 310.45.

2-(4-Бутирилокси-3-метоксифенил)-5-метил-1*H*-бенз[*d*]имидазол

(IIIз). Выход 80%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 38-39°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3063, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2964, 2938, 2874, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1762 C=O ; 1624 C=N ; 1604, 1596, 1501, 1457, 1432 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1267, 1240, 1203, 1128, 1095, 1032 C-O ; 871, 832, 804, 760, $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (24000), 243 (6000), 314 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.03 т (3H, Me), 1.77 м (2H, MeCH_2), 2.44 с (3H, Me), 2.55 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 3.91 с (3H, MeO), 6.80-8.00 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 324 $[M]^+$. Найдено, %: С 70.87; Н 6.44; N 8.25. $C_{19}H_{20}N_2O_3$. Вычислено, %: С 70.35; Н 6.21; N 8.64. *М* 324.37.

2-(4-Изобутирилокси-3-метоксифенил)-5-метил-1*H*-бенз[*d*]имидазол

(IIIи). Выход 84%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 69-70°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3066, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2974, 2938, 2877, 2845 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1760 C=O ; 1624 C=N ; 1604, 1592, 1504, 1463, 1430 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1270, 1242, 1202, 1126, 1093, 1032 C-O ; 867, 815, 783, 765 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (24000), 243 (6000), 313 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.38 д (6H, Me_2C), 2.43 с (3H, Me), 2.90 м (1H, CH), 3.91 с (3H, MeO), 6.76-8.02 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 324 $[M]^+$. Найдено, %: С 70.62; Н 6.19; N 8.28. $C_{19}H_{20}N_2O_3$. Вычислено, %: С 70.35; Н 6.21; N 8.64. *М* 324.37.

2-(4-Валерилокси-3-метоксифенил)-5-метил-1*H*-бенз[*d*]имидазол

(IIIк). Выход 73%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3060, 3005 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2957, 2933, 2871 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1762 C=O ; 1624 C=N ; 1604, 1593, 1501, 1463, 1432 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1267, 1231, 1171, 1127, 1096, 1031 C-O 868, 784, 762 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (25000), 244 (6000), 313 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.96 т (3H, Me), 1.12-1.94 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 2.43 с (3H, Me), 2.56 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 3.92 с (3H, MeO), 6.80-8.04 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 338 $[M]^+$. Найдено, %: С 71.35; Н 6.71; N 7.90. $C_{20}H_{22}N_2O_3$. Вычислено, %: С 70.99; Н 6.55; N 8.28. *М* 324.40.

2-(4-Изовалерилокси-3-метоксифенил)-5-метил-1*H*-

бенз[*d*]имидазол (IIIл). Выход 74%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 77-78°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3062, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2976, 2938, 2876, 2842 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1759 C=O ; 1624 C=N ; 1604, 1593, 1504, 1463, 1430 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1268, 1246, 1170, 1126, 1090, 1033 C-O ; 867, 814, 765, 740 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (24000), 243 (6000), 313 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.14 д (6H, Me_2C), 1.45-2.90 м (3H, CH и CH_2), 2.43 с (3H, Me), 3.92 с (3H, MeO), 6.83-8.00 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 338 $[M]^+$. Найдено, %: С 71.24; Н 6.59; N 8.01. $C_{20}H_{22}N_2O_3$. Вычислено, %: С 70.99; Н 6.55; N 8.28. *М* 324.40.

2-(4-Каприноилокси-3-метоксифенил)-5-метил-1*H*-

бенз[*d*]имидазол (IIIм). Выход 79%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 41-42°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3060, 3005 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2954, 2927, 2855 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1764 C=O ;

1624 C=N; 1605, 1503, 1456, 1432 C=C_{аром.}; 1270, 1232, 1202, 1175, 1106, 1034 C-O; 885, 860, 840, 765, 745 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ нм (ϵ): 213 (24000), 244 (6000), 312 (12000), 324 (5000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.93 т (3H, Me), 1.35 м [12H, (CH₂)₆], 1.84 м (2H, MeCH₂), 2.44 с (3H, Me), 2.60 т (2H, CH₂C(O)), 3.92 с (3H, MeO), 6.80-8.08 м (7H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 408 [M]⁺. Найдено, %: C 73.90; H 8.11; N 6.43. C₂₅H₃₂N₂O₃. Вычислено, %: C 73.50; H 7.90; N 6.86. *M* 408.53.

5-Метил-2-(3-метокси-4-стеароилоксифенил)-1H-бенз[d]имидазол

(III_н). Выход 84%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 37-38°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3060, 3004 CH_{аром.}; 2964, 2918, 2850 CH_{алиф.}; 1765 C=O; 1624 C=N; 1603, 1503, 1466, 1433 C=C_{аром.}; 1268, 1240, 1202, 1174, 1031 C-O; 870, 835, 760 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ нм (ϵ): 213 (24000), 245 (6000), 312 (12000), 324 (5000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.91 т (3H, Me), 1.10-2.14 м [30H, (CH₂)₁₅], 2.44 с (3H, Me), 2.68 т (2H, CH₂C(O)), 3.92 с (3H, MeO), 6.80-8.10 м (7H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 520 [M]⁺. Найдено, %: C 76.52; H 9.35; N 5.03. C₃₃H₄₈N₂O₃. Вычислено, %: C 76.11; H 9.29; N 5.38. *M* 520.75.

2-(4-Метакрилоилокси-3-метоксифенил)-5-метил-1H-

бенз[d]имидазол (III_о). Выход 82%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3060, 3030, 3004 CH_{аром.}; 2966, 2924, 2854 CH_{алиф.}; 1738 C=O; 1636 C=C; 1624 C=N; 1604, 1501, 1454, 1431 C=C_{аром.}; 1267, 1204, 1175, 1032 C-O; 880, 822, 760, CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ нм (ϵ): 213 (26000), 244 (7000), 313 (14000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.10 с (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 3.92 с (3H, MeO), 5.81 с и 6.42 с (1H и 1H, C=CH₂), 6.82-8.00 м (7H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 322 [M]⁺. Найдено, %: C 71.23; H 5.75; N 8.24. C₁₉H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: C 70.79; H 5.63; N 8.69. *M* 322.36.

5-Метил-2-[3-метокси-4-(3-фенилбутирилокси)]-1H-

бенз[d]имидазол (III_п). Выход 86%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 73-74°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3060, 3030, 3003 CH_{аром.}; 2962, 2925, 2890, 2870, 2854 CH_{алиф.}; 1758 C=O; 1624 C=N; 1604, 1500, 1452, 1432 C=C_{аром.}; 1266, 1233, 1201, 1082, 1032 C-O; 880, 840, 765, 745, 702 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ нм (ϵ): 211 (30000), 244 (7000), 314 (14000), 326 (7000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45 д (3H, Me), 2.46 с (3H, Me), 2.94 д (2H, CH₂), 3.42 к (1H, CH), 3.93 с (3H, MeO), 6.80-8.00 м (12H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 400 [M]⁺. Найдено, %: C 75.32; H 6.19; N 6.74. C₂₅H₂₄N₂O₃. Вычислено, %: C 74.98; H 6.04; N 7.00. *M* 400.47.

2-(4-Бензоилокси-3-метоксифенил)-5-метил-1H-бенз[d]имидазол

(III_р). Выход 87%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 106-107°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3062, 3040, 3006 CH_{аром.}; 2964, 2933, 2852 CH_{алиф.}; 1744 C=O; 1625 C=N; 1501, 1452, 1429 C=C_{аром.}; 1264, 1202, 1174, 1058, 1025 C-O; 874, 818, 801, 760, 744, 706 CH_{аром.}. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ нм (ϵ): 208 (30000), 245 (18000), 316 (16000), 326 (8000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.46 с (3H, Me), 3.94 с (3H, MeO),

6.90-8.20 м (12Н, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 358 [M]⁺. Найдено, %: С 74.10; Н 5.28; N 7.43. C₂₂H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: С 73.73; Н 5.06; N 7.82. *М* 358.39.

2-[4-(2,4-Дихлорбензоилокси)-3-метоксифенил]-5-метил-1Н-бенз[*d*]имидазол (IIIс). Выход 81%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 96-97°С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090, 3070, 3007 CH_{аром.}; 2960, 2928, 2852 CH_{алиф.}; 1754 C=O; 1625 C=N; 1606, 1586, 1500, 1464, 1432 C=C_{аром.}; 1266, 1234, 1201, 1173, 1124, 1085, 1032 C-O; 873, 824, 760, 744 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 220 (42000), 244 (24000), 310 (16000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.46 с (3H, Me), 3.94 с (3H, MeO), 6.90-8.16 м (10H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 427 [M]⁺. Найдено, %: С 62.30; Н 3.99; Cl 16.12; N 6.05. C₂₂H₁₆Cl₂N₂O₃. Вычислено, %: С 61.84; Н 3.77; Cl 16.59; N 6.56. *М* 427.28.

5-Метил-2-[4-(3-нитробензоилокси)-3-метоксифенил]-1Н-бенз[*d*]имидазол (IIIт). Выход 85%, т. пл. 119-120°С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3084, 3070, 3010 CH_{аром.}; 2976, 2922, 2857 CH_{алиф.}; 1747 C=O; 1627 C=N; 1616, 1607, 1508, 1478, 1464, 1440 C=C_{аром.}; 1532, 1350 NO₂; 1290, 1253, 1202, 1127, 1057, 1032 C-O; 862, 806, 716 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 215 (36000), 244 (18000), 310 (16000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.46 с (3H, Me), 3.94 с (3H, MeO), 6.90-8.40 м (11H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 403 [M]⁺. Найдено, %: С 65.89; Н 4.61; N 10.02. C₂₂H₁₇N₃O₅. Вычислено, %: С 65.50; Н 4.25; N 10.42. *М* 403.39.

2-[4-(1-Адамантилметаноилокси)-3-метоксифенил]-5-метил-1Н-бенз[*d*]имидазол (IIIу). Выход 80%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 144-145°С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3076, 3045, 3030, 3004 CH_{аром.}; 2934, 2907, 2852 CH_{алиф.}; 1753 C=O; 1625 C=N; 1607, 1508, 1453 C=C_{аром.}; 1277, 1263, 1221, 1199, 1177, 1121, 1051, 1043 C-O; 870, 845, 799, 752, 736 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 213 (24000), 244 (6000), 312 (12000), 324 (5000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.67-2.40 м (15H, Ad), 2.44 с (3H, Me), 3.92 с (3H, MeO), 6.75-8.04 м (7H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 416 [M]⁺. Найдено, %: С 75.21; Н 6.88; N 6.29. C₂₆H₂₈N₂O₃. Вычислено, %: С 74.97; Н 6.78; N 6.73. *М* 416.51.

5-Метил-2-(4-метилкарбонатоокси)-3-метоксифенил)-1Н-бенз[*d*]имидазол (IIIф). Выход 73%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 83-84°С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3060, 3004 CH_{аром.}; 2954, 2936, 2846 CH_{алиф.}; 1768 C=O; 1624 C=N; 1604, 1502, 1454, 1438 C=C_{аром.}; 1260, 1204, 1176, 1124, 1032 C-O; 862, 830, 804 CH_{аром.}. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (ε): 213 (24000), 243 (6000), 313 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.44 с (3H, Me), 3.92 (3H, 3-MeO), 3.96с [3H, 4-MeOC(O)O], 6.80-8.00 м (7H, NH и CH_{аром.}). Масс-спектр: 312 [M]⁺. Найдено, %: С 65.62; Н 5.31; N 8.90. C₁₇H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: С 65.38; Н 5.16; N 8.97. *М* 312.32.

5-Метил-2-(3-метокси-4-этилкарбонатооксифенил)-1Н-бенз[*d*]имидазол (IIIх). Выход 74%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 88-89°С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3060, 3004 CH_{аром.}; 2968, 2934, 2874, 2852 CH_{алиф.}; 1764 C=O; 1624 C=N; 1606, 1503, 1464, 1432 C=C_{аром.}; 1244, 1203, 1177, 1122, 1096, 1053, 1030 C-O; 860,

834, 804, 775, 744 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (24000), 244 (6000), 314 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45 т (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 3.92 с (3H, MeO), 4.18 к (2H, CH_2), 6.84-8.00 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 326 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 66.71; H 5.65; N 8.19. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 66.25; H 5.56; N 8.58. *M* 326.35.

2-(4-Гидрокси-3-этоксифенил)-5-метил-1H-бенз[d]имидазол (IVa). Выход 77%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 100-101°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400 OH; 3062, 3040, 3002 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2977, 2923, 2854 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1628 $\text{C}=\text{N}$; 1600, 1513, 1472, 1454, 1395 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1275, 1233, 1209, 1125, 1040 $\text{C}-\text{O}$; 870, 820, 801, 740 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (24000), 244 (6000), 314 (12000), 325 (5000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.26 т (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 4.04 к (2H, CH_2O), 6.12 уш. с (1H, OH), 6.60-7.98 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 268 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 71.94; H 6.14; N 9.99. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 71.62; H 6.01; N 10.44. *M* 268.31.

5-Метил-2-(4-метоксифенил)-1H-бенз[d]имидазол (IVб). Выход 79%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 69-70°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3060, 3030, 3002 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2986, 2928, 2840 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1624 $\text{C}=\text{N}$; 1604, 1501, 1475, 1450, 1392 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1270, 1138, 1028 $\text{C}-\text{O}$; 878, 811, 766 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (25000), 244 (6000), 314 (12000), 324 (5000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.27 т (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 3.82 с (3H, MeO), 3.88 к (2H, CH_2O), 6.45-7.85 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 282 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 72.76; H 6.67; N 9.61. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 72.32; H 6.43; N 9.92. *M* 282.34.

2-(4-Ацетилокси-3-этоксифенил)-5-метил-1H-бенз[d]имидазол (IVв). Выход 86%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 92-93°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3060, 3031, 3002 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2979, 2924, 2900, 2865 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1768 $\text{C}=\text{O}$; 1624 $\text{C}=\text{N}$; 1605, 1510, 1473, 1452, 1394 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1276, 1213, 1189, 1123, 1040 $\text{C}-\text{O}$; 870, 830, 802, $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (24000), 344 (6000), 314 (12000), 326 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.26 т (3H, Me), 2.32 с (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 3.94 к (2H, CH_2O), 7.00-7.98 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 310 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 69.93; H 6.04; N 8.87. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.66; H 5.85; N 9.03. *M* 310.45.

5-Метил-2-(4-пропионилокси-3-этоксифенил)-1H-бенз[d]имидазол (IVг). Выход 80%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 54-55°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3063, 3025, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2980, 2942, 2898, 2852 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1764 $\text{C}=\text{O}$; 1624 $\text{C}=\text{N}$; 1604, 1501, 1474, 1450, 1430, 1392 $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; 1268, 1175, 1124, 1076, 1044 $\text{C}-\text{O}$; 835, 812, 760, 744 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (24000), 343 (6000), 314 (12000), 325 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.32 т (3H, $\text{MeCH}_2\text{C}(\text{O})$), 1.36 т (3H, MeCH_2O), 2.44 с (3H, Me), 2.60 к (2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 4.14 к (2H, CH_2O), 7.02-7.90 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 324 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 70.72; H 6.28; N 8.10. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.35; H 6.21; N 8.64. *M* 324.37.

2-(4-Бутирилокси-3-этоксифенил)-5-метил-1H-бензимидазол (IVд). Выход 86%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 58-59°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3065,

3045, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2970, 2934, 2878, 2852 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1753 C=O ; 1625 C=N ; 1605, 1592, 1504, 1475, 1441, 1400, 1392 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1270, 1245, 1190, 1134, 1108, 1042 C-O ; 871, 822, 790, 760, 742 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (24000), 242 (6000), 313 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.02 т (3H, $\text{MeCH}_2\text{C(O)}$), 1.38 т (3H, MeCH_2O), 1.72 м (2H, MeCH_2CH_2), 2.44 с (3H, Me), 2.52 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 4.16 к (2H, CH_2O), 7.04-8.00 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 338 $[M]^+$. Найдено, %: C 71.23; H 6.67; N 8.02. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.99; H 6.55; N 8.28. M 338.40.

2-(4-Изобутирилокси-3-этоксифенил)-5-метил-1H-бензимидазол (IVe).

Выход 82%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 52-53°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3064, 3030, 3005 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2970, 2933, 2877, 2854 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1763 C=O ; 1625 C=N ; 1604, 1592, 1502, 1470, 1447, 1392 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1269, 1180, 1124, 1092, 1040 C-O ; 866, 810, 762, 742 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (24000), 343 (6000), 314 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.34 д (6H, Me_2C), 1.42 т (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 2.85 м (1H, CH), 4.18 к (2H, CH_2O), 7.02-8.02 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 338 $[M]^+$. Найдено, %: C 71.19; H 6.66; N 7.91. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.99; H 6.55; N 8.28. M 338.40.

2-(4-Валероиокси-3-этоксифенил)-5-метил-1H-бензимидазол (IVж).

Выход 81%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 43-44°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3052, 3030, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2956, 2922, 2901, 2974, 2862 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1766 C=O ; 1625 C=N ; 1605, 1596, 1504, 1486, 1458, 1392 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1256, 1232, 1192, 1132, 1096, 1034 C-O ; 894, 870, 832, 760, 754 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 214 (24000), 244 (6000), 312 (12000), 324 (5000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.94-1.50 м (6H, 2Me), 1.54-2.20 м [4H, $(2\text{CH}_2)_2$], 2.44 с (3H, Me), 2.54 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 4.16 к (2H, CH_2O), 7.04-8.00 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 352 $[M]^+$. Найдено, %: C 71.89; H 7.00; N 7.58. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.57; H 6.86; N 7.95. M 352.43.

2-(4-Изовалероиокси-3-этоксифенил)-5-метил-1H-бензимидазол (IVз).

Выход 79%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 42-43°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3063, 3030, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2962, 2933, 2900, 2875, 2850 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1762 C=O ; 1625 C=N ; 1605, 1502, 1474, 1448, 1432, 1392 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1264, 1181, 1151, 1092, 1036 C-O ; 866, 832, 766, 746 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 214 (24000), 344 (6000), 314 (13000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.12 д (6H, Me_2C), 1.42 т (3H, Me), 1.38-2.90 м (3H, CH и CH_2), 2.44 с (3H, Me), 4.14 к (2H, CH_2O), 7.04-8.02 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 352 $[M]^+$. Найдено, %: C 71.95; H 6.92; N 7.50. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.57; H 6.86; N 7.95. M 352.43.

5-Метил-2-[4-(4-метилбензоилокси)-3-этоксифенил]-1H-бензимидазол

(IVи). Выход 87%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 94-95°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3092, 3060, 3043, 3005 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2976, 2923, 2902, 2880, 2852 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1742 C=O ; 1626 C=N ; 1608, 1504, 1475, 1446, 1392 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1263, 1196, 1178, 1122, 1064, 1041, 1020 C-O ; 873, 840, 830, 814, 760, 742 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм

(ε): 212 (30000), 242 (18000), 314 (16000), 325 (8000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 1.44 т (3H, MeCH_2), 2.45 с (3H, MeC_6H_4), 2.49 с (3H, $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$), 4.18 к (2H, CH_2O), 6.98-8.25 м (11H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 386 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.87; Н 5.98; N 7.05. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 74.59; Н 5.74; N 7.25. *М* 386.44.

2-[4-(1-Адамантилметаноилокси)-3-этоксифенил]-5-метил-1H-бенз[*d*]имидазол (IVк). Выход 84%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 118-119°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3076, 3042, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2977, 2930, 2906, 2851 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1754 C=O; 1625 C=N; 1607, 1506, 1452 C=C_{аром.}; 1278, 1265, 1217, 1191, 1180, 1123, 1043 C-O; 870, 848, 804, 752, 735 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 214 (24000), 244 (6000), 312 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 1.26 т (3H, Me), 1.66-2.40 м (15H, Ad), 2.44 с (3H, Me), 4.14 к (2H, CH_2O), 6.74-8.04 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 430 $[M]^+$. Найдено, %: С 75.68; Н 7.21; N 6.10. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 75.32; Н 7.02; N 6.51. *М* 430.54.

5-Метил-2-(4-метилкарбонатоокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (IVл). Выход 73%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 63-64°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3060, 3030, 3004 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2982, 2956, 2932, 2901, 2854 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1770 C=O; 1626 C=N; 1606, 1502, 1475, 1444, 1394 C=C_{аром.}; 1272, 1200, 1123, 1055, 1034 C-O; 874, 832, 820, 774, 740 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 213 (24000), 242 (6000), 314 (12000), 324 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 1.27 т (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 3.96с (3H, MeO), 4.16 к (2H, CH_2O), 7.00-7.98 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 326 $[M]^+$. Найдено, %: С 66.72; Н 5.70; N 8.69. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 66.25; Н 5.56; N 8.58. *М* 326.35.

5-Метил-2-(4-этилкарбонатоокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (IVм). Выход 78%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 57-58°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3060, 3030, 3003 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2978, 2932, 2900, 2854 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1765 C=O; 1626 C=N; 1606, 1502, 1474, 1447, 1432, 1394 C=C_{аром.}; 1255, 1194, 1124, 1092, 1040 C-O; 867, 830, 809, 760, 743 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 213 (24000), 244 (6000), 314 (12000), 324 (5000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 1.20-1.74 м (6H, 2Me), 2.44 с (3H, Me), 4.00-4.56 м (4H, 2 CH_2O), 7.00-7.98 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 340 $[M]^+$. Найдено, %: С 67.24; Н 6.18; N 7.78. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 67.05; Н 5.92; N 8.23. *М* 340.37.

2-(2,4-Дигидроксифенил)-5-метил-1H-бенз[*d*]имидазол (Va). Выход 80%, оранжевое кристаллическое вещество, т. пл. 114-115°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3356 OH; 3066, 3028 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2955, 2920, 2856 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1612, 1512, 459 C=C_{аром.}; 1245, 1196, 1166, 1122 C-O; 845, 801, 746 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε): 214 (25000), 245 (12000), 285 (10000), 293 (9000), 320 (13000), 334 (12000), 366 (8000). Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 2.45 с (3H, Me), 6.80-8.10 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 240 $[M]^+$. Найдено, %: С 70.41; Н 5.14; N 11.28. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 69.99; Н 5.03; N 11.66. *М* 240.27.

2-(2,4-Диацетилоксифенил)-5-метил-1H-бенз[*d*]имидазол (Vб). Выход 74%, оранжевое кристаллическое вещество, т. пл. 177-178°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3072,

3035 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2962, 2938, 2922, 2855 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1755 C=O ; 1619, 1505, 1449 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1224, 1149, 1107, 1032, 1015 C-O ; 848, 803 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (25000), 345 (7000), 312 (14000), 326 (6000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.26 с (3H, Me), 2.29 с (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 6.70-8.00 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 324 $[M]^+$. Найдено, %: C 66.98; H 5.17; N 8.20. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 66.66; H 4.97; N 8.64. *M* 324.33.

2-(2,4-Дипропионилоксифенил)-5-метил-1H-бенз[d]имидазол (Vв). Выход 75%, оранжевое кристаллическое вещество, т. пл. 96-97°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3077, 3032 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2977, 2923, 2853 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1761 C=O ; 1620, 1514, 1460 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1261, 1146, 1130, 1075 C-O ; 805 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 214 (25000), 344 (7000), 312 (14000), 328 (8000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.90-1.20 м (6H, 2Me), 2.04-2.30 м (4H, 2 CH_2), 2.44 с (3H, Me), 6.72-8.04 м (7H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 352 $[M]^+$. Найдено, %: C 68.71; H 5.96; N 7.52. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 68.17; H 5.72; N 7.95. *M* 352.38.

4,4'-бис(5-Метил-1H-бенз[d]имидазол-2-ил)-1,1'-бифенил (VI). Выход 79%, оранжевое кристаллическое вещество, т. пл. 218-219°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3060, 3028 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2921, 2888, 2856 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 2625 C=N ; 1602, 1593, 1500, 1444, 1403, 1377 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 877, 860, 824, 800, 737 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (40000), 266 (10000), 328 (27000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.45 с (6H, Me), 6.70-8.20 м (14H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 412 $[M]^+$. Найдено, %: C 81.79; H 5.13; N 13.10. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4$. Вычислено, %: C 81.53; H 4.89; N 13.58. *M* 412.49.

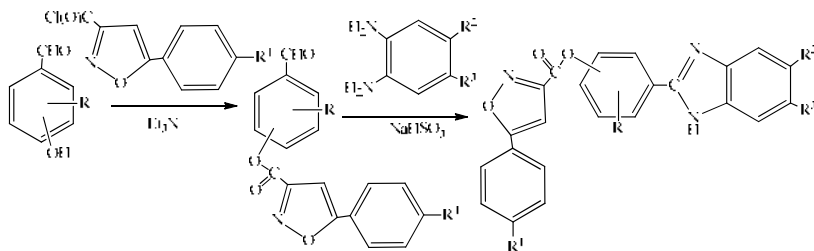
5-Метил-2-(3-метокси-4-сукцинилоксифенил)-1H-бензимидазол (VIIa). Выход 82%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 149-150°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3006 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2960, 2923, 2856 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1763 C=O ; 1625 C=N ; 1605, 1507, 1463, 1420 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1273, 1233, 1201, 1124, 1031 C-O ; 883, 800, 730 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (46000), 244 (9000), 313 (22000), 324 (10000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.44 с (6H, 2Me), 3.06 с [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.91 с (6H, 2MeO), 6.80-8.00 м (14H, 2NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 590 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.59; H 5.36; N 9.11. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.14; H 5.12; N 9.49. *M* 590.63.

5-Метил-2-(4-сукцинилокси-3-этоксифенил)-1H-бензимидазол (VIIб). Выход 80%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 133-134°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3062, 3037 $\text{CH}_{\text{аром.}}$; 2978, 2924, 2897, 2865 $\text{CH}_{\text{алиф.}}$; 1763 C=O ; 1626 C=N ; 1606, 1506, 1474, 1449, 1429, 1395 $\text{C=C}_{\text{аром.}}$; 1267, 1233, 1192, 1121, 1039 C-O ; 870, 830, 801 $\text{CH}_{\text{аром.}}$. УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (46000), 245 (10000), 313 (22000), 324 (10000). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.26 т (6H, Me), 2.44 с (6H, 2Me), 3.06 с [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.94 к (4H, 2 CH_2O), 6.80-8.10 м (16H, 2NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр: 618 $[M]^+$. Найдено, %: C 70.12; H 5.13; N 8.77. $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.89; H 5.54; N 9.06. *M* 618.68.

Более подробно материалы подглавы 4.2. изложены в работах [97, 132].

4.3. Изоксазолсодержащие 1*H*-бензимидазолы

Разработан метод синтеза изоксазолсодержащих 1*H*-бензимидазолов (Va-ш) путем окислительной конденсации замещенных безальдегидов ванилинового ряда (IIIa-к) с 1,2-фенилендиамином и его гомологами (IVa-в) в присутствии мягкого селективного окислителя – кислого сульфита натрия в среде ДМФА при 80°C. Нами использовалось стехиометрическое соотношение реагентов [5 ммоль – (IIIa-д), 5 ммоль – (IVa-в) и 1.67 ммоль NaHSO₃], время протекания реакции – 2 ч.

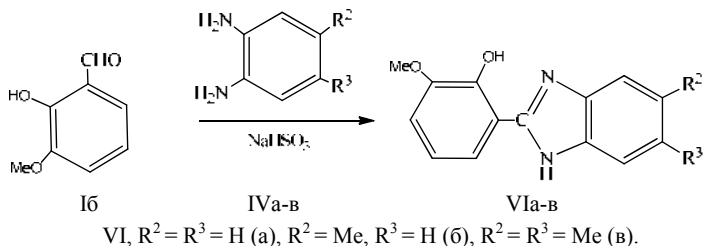


Ia-д IIa, б IIIa-к IVa-в Va-ш
 I, R = H, 4-(OH) (a), 2-(OH), 3-(OMe) (б), 3-(OH), 4-(OMe) (в), 3-(OMe), 4-(OH) (г), 3-(OEt), 4-(OH) (д); II, R¹ = H (a), Me (б); III, R¹ = H, R = H, 4-(OH) (a), 2-(OH), 3-(OMe) (б), 3-(OH), 4-(OMe) (в), 3-(OMe), 4-(OH) (г), 3-(OEt), 4-(OH) (д), R¹ = Me, R = H, 4-(OH) (е), 2-(OH), 3-(OMe) (ж), 3-(OH), 4-(OMe) (з), 3-(OMe), 4-(OH) (и), 3-(OEt), 4-(OH) (к); IV, R² = R³ = H (a), R² = H, R³ = Me (б), R² = R³ = Me (в); V, R = R¹ = R² = R³ = H, 4-(OAc) (a), R² = R³ = H, 3-(OAc), 4-(OMe), (б), 3-(OMe), 4-(OAc) (в), 3-(OEt), 4-(OAc) (г), R = R² = R³ = H, R¹ = Me, 4-(OAc) (д), R² = R³ = H, R¹ = Me, 3-(OAc), 4-(OMe) (е), 3-(OMe), 4-(OAc) (ж), 3-(OEt), 4-(OAc) (з), R = R¹ = R³ = H, R² = Me, 4-(OAc) (и), R¹ = R³ = H, R² = Me, 3-(OAc), 4-(OMe) (к), 3-(OMe), 4-(OAc) (л), 3-(OEt), 4-(OAc) (м), R¹ = R² = Me, R = R³ = H, 4-(OAc) (н), R¹ = R² = Me, R³ = H, 3-(OAc), 4-(OMe) (о), 3-(OMe), 4-(OAc) (п), 3-(OEt), 4-(OAc) (р), R = R¹ = H, R² = R³ = Me, 4-(OAc) (с), R¹ = H, R² = R³ = Me, 3-(OAc), 4-(OMe) (т), 3-(OMe), 4-(OAc) (у), 3-(OEt), 4-(OAc) (ф), R = H, R¹ = R² = R³ = Me, 4-(OAc) (х), R¹ = R² = R³ = Me, 3-(OAc), 4-(OMe) (ц), 3-(OMe), 4-(OAc) (ч), 3-(OEt), 4-(OAc) (ш).

В качестве исходных линкеров использовались гидроксibenзальдегиды ванилинового ряда (Ia-д), их этерификацией хлорангидридами 5-фенил(4-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (IIa,б) в диэтиловом эфире в присутствии триэтиламина, были синтезированы изоксазолсодержащие бензальдегиды (IIIa-к) с выходом 85-93%.

Изоксазолсодержащие бензальдегиды (IIIa-к) при конденсации с 1,2-фенилендиамином и его гомологами (IVa-в) образуют 1*H*-бензимидазолы (Va-ш)

с выходом 70-85%. Следует отметить, что изоксазолсодержащие 1*H*-бензимидазолы образуются только из производных 4-гидроксibenзальдегида (Ia), изованилина (Ib), ванилина (Iг) и ваниляля (Id). Производные *o*-ванилина (Iб) в условиях конденсации подвергались омылению с образованием соответствующих 2-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-6-метоксифенолов (VIa-в) с выходом 55-60%.



Было установлено, что *o*-ванилин (Iб) взаимодействует с 1,2-фенилендиаминами (IVa-в) с образованием 2-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-6-метоксифенолов (VIa-в) с выходом 90-92%. Попытки их этерификации хлорангидридами 5-фенил(4-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (IIa,б) в диэтиловом эфире в присутствии триэтиламина оказались безуспешными, видимо, в результате стерических причин.

Полученные соединения (IIa-к, Va-ш, VIa-в) представляют собой кристаллические вещества, растворимые в эфире, бензоле, хлороформе, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, метаноле, бензоле, хлороформе и не растворимые в воде, их строение соединений доказано данными элементного анализа и определения молекулярной массы (Таблица 49).

В ИК спектрах изоксазолсодержащих альдегидов (IIa-к) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{изокс}}$ – 3129 ± 5 ; $\text{CH}_{\text{аром}}$ – 3080 ± 5 , 3060 ± 5 , 3010 ± 5 ; $\text{CH}_{\text{алкил}}$ – 2950 ± 5 , 2920 ± 5 , 2850 ± 5 ; $\text{C=O}_{\text{сл. эфирн}}$ – 1745 ± 10 ; $\text{C=O}_{\text{альд}}$ – 1697 ± 5 ; C=C , C=N – 1598 ± 5 , 1572 ± 5 , 1502 ± 5 , 1439 ± 5 ; C-O – 1241 ± 5 , 1211 ± 5 , 1155 ± 5 , 1124 ± 5 . В спектрах изоксазолсодержащих 1*H*-бензимидазолов (Va-ш) – полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{изокс}}$ – 3135 ± 5 ; $\text{CH}_{\text{аром}}$ – 3060 ± 10 , 3030 ± 5 ; $\text{CH}_{\text{алкил}}$ – 2980 ± 5 , 2925 ± 5 , 2860 ± 5 ; $\text{C=O}_{\text{сл. эфирн}}$ – 1760 ± 10 ; C=C , C=N – 1600 ± 10 , 1580 ± 5 , 1500 ± 10 , 1445 ± 5 ; C-O – 1250 ± 15 , 1220 ± 15 , 1160 ± 15 , 1104 ± 15 , 1030 ± 10 , 988 ± 10 ; $\text{CH}_{\text{аром}}$ – 850 ± 10 , 810 ± 10 , 755 ± 10 , 740 ± 10 . В спектрах 2-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-6-метоксифенолов (VIa-в) – полосы поглощения (ν , см^{-1}): OH – 3260 ± 28 ; $\text{CH}_{\text{аром}}$ – 3065 ± 5 , 3030 ± 5 , 3004 ± 5 ; $\text{CH}_{\text{алкил}}$ – 2960 ± 5 , 2930 ± 5 , 2855 ± 5 , 2840 ± 5 ; C=C , C=N – 1618 ± 5 , 1590 ± 5 , 1475 ± 5 , 1422 ± 5 ; C-O – 1253 ± 5 , 1060 ± 5 ; $\text{CH}_{\text{аром}}$ – 802 ± 5 , 780 ± 5 , 734 ± 5 .

В спектрах ЯМР ^1H соединений (IIa-к) присутствовали следующие характерные сигналы протонов, подтверждающие их строение (δ , м.д.): 3.9 ± 0.2 с (3H, MeO) (IIб-г, ж-и, VIa-в); 1.4 ± 0.1 т (3H, Me), 4.2 ± 0.1 кв (2H, CH_2O) (IIд, к); 2.4 ± 0.1 с (3H, Me) (IIе-к); 7.1 ± 0.2 с (1H, $\text{CH}_{\text{изокс}}$), 6.8 – 8.1 м ($\text{H}_{\text{аром}}$), 10.1 ± 0.2 с (1H,

CHO). В спектрах 1*H*-бензимидазолов (Va-ш, VIa-в), кроме сигналов протонов вышеперечисленных соответствующих заместителей, присутствовали сигналы протонов (δ , м.д.): 2.4±0.1 с (3H, Me) (Vi-р, VIб); 2.4-2.5 с (6H, 2Me) (Vc-ш, VIб); 6.6-8.1 м ($H_{аром}$).

Синтезированные соединения (IIIa-к, Va-ш, VIa-в) представляют интерес для исследования их биологической активности и в качестве потенциальных лигандов для получения металлокомплексов.

Изоксазолсодержащие бензальдегиды (IIIa-к). 10 ммоль альдегида (Ia-д) растворяли в 50 мл абсолютного диэтилового эфира и 10 ммоль сухого триэтиламина, и при перемешивании на магнитной мешалке добавляли порциями 10 ммоль соответствующего хлорангидрида 5-фенил(4-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (IIa, б). Наблюдалось образование обильного осадка. Реакционную смесь оставляли на 24 ч при комнатной температуре, осадок отфильтровывается на стеклянном пористом фильтре и промывается небольшим количеством эфира, 2-3 раза водой (по 200 мл) и 2-3 раза насыщенным водным раствором $NaHCO_3$ (по 200 мл). Оставшийся на фильтре после отмывки $Et_3N\cdot HCl$ целевые продукты (IIIa-к) сушили на воздухе при температуре 25-30°C 2-3 сут.

Изоксазолсодержащие 1*H*-бензимидазолы (Va-ш) и 2-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-6-метоксифенолы (VIa-в). Смесь 5 ммоль замещенного бензальдегида (Iб, IIIa-к), 5 ммоль диамина (IVa-в), 1.67 ммоль кислого сульфита натрия в 10 мл ДМФА перемешивали 2 ч при 80°C, охлаждали до температуры 20-23°C, прибавляли по каплям к 200 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании за 30-45 мин. Выпавший мелкокристаллический осадок соединений (Va-ш, VIa-в) отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при температуре 20-23°C в течении 5-7 сут. Окончательную очистку 1*H*-бензимидазолов (Va-ш, VIa-в) проводили кристаллизацией из смеси бензола и гексана.

Таблица 49.
Свойства соединений (IIIa-к, Va-ш, VIa-в).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Формула
			С	Н	N	
IIIa	92	145-146	69.93	3.88	4.27	$C_{17}H_{11}NO_4$
IIIб	85	126-127	67.21	4.20	3.92	$C_{18}H_{13}NO_5$
IIIв	93	162-163	67.15	4.27	3.99	$C_{18}H_{13}NO_5$
IIIг	90	174-175	67.06	4.12	4.05	$C_{18}H_{13}NO_5$
IIIд	89	106-107	68.03	4.55	3.88	$C_{19}H_{15}NO_5$
IIIе	90	188-189	70.66	4.49	4.19	$C_{18}H_{13}NO_4$
IIIж	85	159-160	67.96	4.52	3.79	$C_{19}H_{15}NO_5$

Шз	90	133-134	67.99	4.58	3.70	C ₁₉ H ₁₅ NO ₅
Ши	88	159-160	68.01	4.55	3.79	C ₁₉ H ₁₅ NO ₅
Шк	86	134-135	68.67	5.05	3.62	C ₂₀ H ₁₇ NO ₅
Ва	56	110-111	72.88	4.13	10.67	C ₂₃ H ₁₅ N ₃ O ₃
Вб	58	120-121	70.36	4.29	9.94	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₄
Вв	55	117-118	70.45	4.28	9.99	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₄
Вг	60	111-112	70.96	4.58	9.60	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Вд	57	168-169	73.23	4.50	10.16	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₃
Ве	57	119-120	71.04	4.73	9.35	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Вж	58	113-114	70.95	4.44	9.62	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Вз	59	91-92	71.52	4.95	9.21	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Ви	59	113-114	73.34	4.56	10.05	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₃
Вк	57	127-128	71.06	4.67	9.55	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Вл	60	128-129	70.92	4.73	9.65	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Вм	55	107-108	71.65	5.04	8.98	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Вн	58	110-111	73.57	4.86	9.87	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₃
Во	57	125-126	71.42	5.02	9.03	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Вп	56	93-94	71.38	4.67	9.10	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Вр	56	122-123	71.89	5.34	8.92	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄
Вс	58	127-128	73.59	4.85	9.72	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₃
Вт	57	145-146	71.56	4.99	9.12	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Ву	57	135-136	71.44	5.07	8.98	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Вф	56	127-128	72.00	5.04	8.89	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄
Вх	59	171-172	74.03	5.19	9.56	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₃
Вц	60	134-135	71.74	5.25	8.97	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄
Вч	58	143-144	71.89	5.23	8.95	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄
Вш	58	122-123	72.32	5.48	8.66	C ₂₈ H ₂₅ N ₃ O ₄
ВIа	90	207-208	70.35	5.17	11.32	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂
ВIб	90	255-256	71.10	5.68	10.84	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂
ВIв	92	259-260	71.92	6.16	10.05	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂

Продолжение таблицы 49.

№	Вычислено, %			М	
	С	Н	Н	Найдено	Вычислено
IIIа	69.62	3.78	4.78	281	293
IIIб	66.87	4.05	4.33	314	323
IIIв	66.87	4.05	4.33	316	323
IIIг	66.87	4.05	4.33	314	323
IIIд	67.65	4.48	4.15	326	337

IIIe	70.35	4.26	4.56	301	307
IIIж	67.65	4.48	4.15	328	337
IIIз	67.65	4.48	4.15	325	337
IIIи	67.65	4.48	4.15	329	337
IIIк	68.37	4.88	3.99	342	351
Va	72.43	3.96	11.02	364	381
Vб	70.07	4.16	10.21	390	411
Vв	70.07	4.16	10.21	392	411
Vг	70.58	4.50	9.88	417	425
Vд	72.90	4.33	10.63	388	395
Vе	70.58	4.50	9.88	416	425
Vж	70.58	4.50	9.88	415	425
Vз	71.06	4.82	9.56	430	439
Vи	72.90	4.33	10.63	384	395
Vк	70.58	4.50	9.88	410	425
Vл	70.58	4.50	9.88	414	425
Vм	71.06	4.82	9.56	426	439
Vн	73.34	4.68	10.26	401	409
Vo	71.06	4.82	9.56	428	439
Vп	71.06	4.82	9.56	429	439
Vр	71.51	5.11	9.27	438	453
Vс	73.34	4.68	10.26	398	409
Vт	71.06	4.82	9.56	427	439
Vу	71.06	4.82	9.56	427	439
Vф	71.51	5.11	9.27	441	453
Vх	73.74	5.00	9.92	417	423
Vц	71.51	5.11	9.27	445	453
Vч	71.51	5.11	9.27	444	453
Vш	71.93	5.39	8.99	458	468
VIa	69.99	5.03	11.66	232	240
VIб	70.85	5.55	11.02	241	254
VIв	71.62	6.01	10.44	259	268

4.4. Производные аза- и диазафенантрена на основе 2-нафтил-, 5- и 6-хинолиламина, ароматических и гетероароматических альдегидов, бензальдегидов ванилинового ряда и СН-кислот

Высокая и разнообразная биологическая активность производных бензо[*l*]хинолина, бензо[*a*]фенантридина, бензо[*a*]акридина, 1,7- и 4,7-фенантролина [113, 230, 281-289] обуславливает перспективность поиска новых синтонов для получения ранее неизвестных соединений указанных классов. Разрабатываемые нами новые синтетические подходы к получению конденсированных азотсодержащих гетероциклов аза- и диазафенантренового ряда [113,290-293] предусматривают участие широкого круга ароматических альдегидов в реакции конденсации с 2-нафтил-, 5(или 6)-хинолиламином и СН-кислотами. Являясь поставщиком метинового фрагмента и фенильного ядра с фармакофорными группами в структуру азатетероциклов, альдегид играет исключительную роль в синтезе биологически активных соединений — аналогов бактерицидов, кардиопротекторов, ингибиторов ферментов, анальгетиков, алкалоидов [113, 294-299].

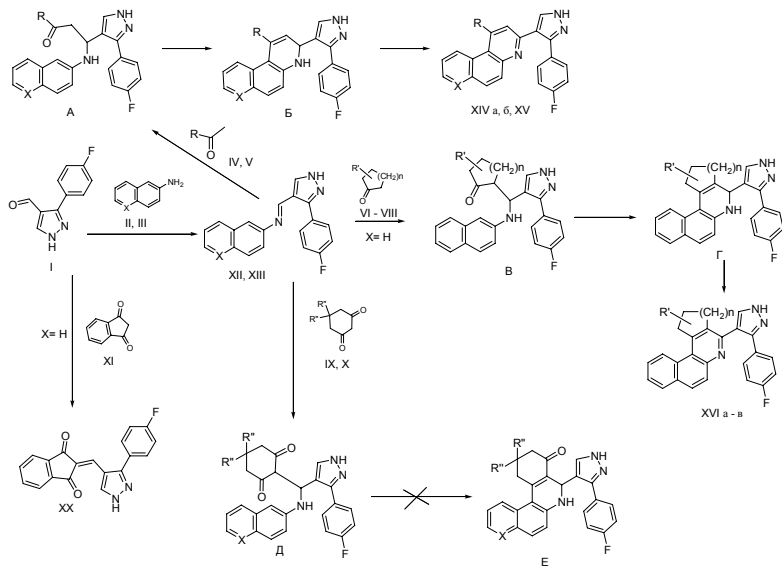
В качестве СН-кислотной составляющей в синтезе азатетероциклов используются различные по строению метил- и метиленкетоны, среди которых особое место занимают высокореакционные β-дикарбонильные соединения — эфиры β-оксокислот, монозамещенные циклические β-дикетоны, позволяющие вводить в структуру гетероцикла карбонильную, карбоксильную, алкоксикарбонильную функцию, а также асимметрический атом углерода, являющийся важным атрибутом биологически активного соединения.

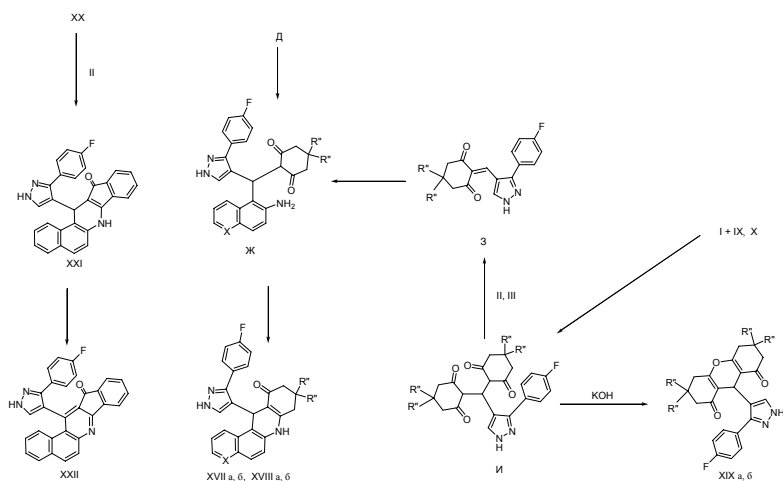
Трехкомпонентная конденсация ариламинов с альдегидами и СН-кислотами в последнее время приобретает все большее значение как мощный метод органического синтеза, обеспечивающий возможность образования множественных связей с регио- и стереохимическим контролем и приводящий к получению поликонденсированных гетероциклов в результате последовательных реакций. Опираясь на многолетний опыт исследования реакций конденсации вышеперечисленных реагентов, мы пришли к выводу, что в основе синтеза конденсированных азотсодержащих гетероциклов лежит первоначальное взаимодействие амина с альдегидом и последующее участие образовавшегося азометина в реакции с СН-кислотами. В своей работе мы осуществляли синтез биологически активных азатетероциклов, как используя готовые азометины, так и проводя *one pot* реакцию трех компонентов, учитывая при этом другие возможные ее направления.

4.4.1. 3-(4-Фторфенил)-1H-пиразол-4-карбальдегид в синтезе производных аза- и диазафенантрена

Ранее было показано, что конденсация альдегидов пиридинового, хинолинового ряда с ариламинами и СН-кислотами приводит к образованию гетерилзамещенных аза- и диазафенантронов, так называемых многоядерных гетероциклов [230, 300, 301].

С целью введения в структуру азафенантрена нового гетероциклического ядра нами впервые изучено взаимодействие 3-(4-фторфенил)-1H-пиразол-4-карбальдегида (**1**) с 2-нафтил- или 6-хинолиламином (**2** или **3**) и СН-кислотами различных классов – метилкетонами [ацетоном (**4**) и ацетофеноном (**5**)], цикlopентаном (**6**), циклогексаном (**7**), 4-метилциклогексаном (**8**), 1,3-циклогександионом (**9**), димедоном (**10**), 1,3-индандионом (**11**) [300].





R = Me (**4**, **14a**), Ph (**5**, **14b**, **15**);

R' = H (**6**, **7**, **16a,b**), 4-Me (**8**), 3-Me (**16b**);

R'' = H (**9**, **17a**, **18a**, **19a**), Me (**10**, **17b**, **18b**, **19b**);

X = CH(**2**, **12**, **14a,b**, **17a,b**), N (**3**, **13**, **15**, **18a,b**);

n = 1 (**6**, **16a**), 2 (**7**, **8**, **16b,b**)

Конденсацию пиразолилальдегида (**1**) с аминами (**2,3**) и метилкетонами (**4,5**) осуществляли при кипячении раствора реагентов в алифатическом спирте в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. Мы полагаем, что в трехкомпонентной смеси реагентов альдегид первоначально взаимодействует с ариламином с образованием азометина (**12**, **13**), конденсация которого с СН-кислотой протекает через ряд последовательных стадий: присоединение СН-кислоты к связи C=N азометина, циклоконденсация образовавшегося аминокетона **A** в дигидропроизводное азафенантронового ряда **B** и дегидрирование последнего в полностью ароматический бензо[*f*]хинолин или 4,7-фенантролин. В изучаемой нами конденсации пиразолкарбальдегида с аминами и метилкетонами ни один из промежуточных продуктов не был обнаружен. В результате реакции с выходом 39-55 % были селективно получены индивидуальные 1-метил (или фенил)-3-[3-(4-фторфенил)-1*H*-пиразол-4-ил]бензо[*f*]хинолины (**14a,b**) и 1-фенил-3-[3-(4-фторфенил)-1*H*-пиразол-4-ил]-4,7-фенантролин (**15**).

При проведении реакции в более мягких условиях (20-50°C) как в присутствии, так и в отсутствие HCl выделены азометины (**12**, **13**). Как известно, атомы азота, находясь в гетероароматическом ядре молекулы альдегида, активируют карбонильную группу за счет -I-эффекта на стадии конденсации с амином. В молекуле образовавшегося азометина влияние атомов азота пиразольного цикла на активность связи C=N, очевидно, не столь значительно, и на стадии присоединения метилкетона решающую роль играют стерические

препятствия, обусловленные присутствием фторфенильного заместителя в пиразолиновом ядре, в результате чего необходимо кипячение реагентов и использование катализатора для активирования как азометина, так и СН-кислоты. При этом происходит быстрая циклизация аминокетонов **А** и окисление 1,2-дигидропиридиновых производных **Б** в термодинамически наиболее выгодные полностью сопряженные гетероароматические продукты реакции (**14a,б**, **15**).

Азометины (**12**, **13**), ранее не описанные в литературе, синтезированы нами конденсацией альдегида (**1**) с аминами (**2**, **3**) при кипячении в этаноле в отсутствие катализатора. При взаимодействии с ацетоном и ацетофеноном в вышеприведенных условиях трехкомпонентной конденсации соединения (**12**, **13**) дают бензохинолины (**14a,б**) и фенантролин (**15**) с выходом 42- 48 %.

Конденсация альдегида (**1**) и амина (**2**) или азометина (**12**) с циклическими кетонами (**6-8**) осуществлялась в тех же условиях, что и конденсация с метилкетонами. При этом циклопентанон и циклогексанон образовывали продукты дегидроциклизации аминокетонов **В** – 4-[3-(4-фторфенил)-1*H*-пиразол-4-ил]-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]циклопента[*c*]хинолин (**16a**) и 5-[3-(4-фторфенил)-1*H*-пиразол-4-ил]-1,2,3,4-тетрагидро-бензо[*a*]фенантридин (**16б**) с выходом 43-52%, а 4-метилциклогексанон давал, по данным спектра ЯМР ¹H, смесь 3-метил-5-[3-(4-фторфенил)-1*H*-пиразол-4-ил]-1,2,3,4-тетрагидробензо[*a*]фенантридина (**16в**) и его предшественника - 1,2,3,4,5,6-гексагидропроизводного **Г** примерно в равных соотношениях. Поскольку выделить из смеси индивидуальные соединения **Г** и (**16в**) нам не удалось, в последующем мы проводили реакцию в присутствии окислителя - нитробензола для осуществления полной конверсии интермедиата **Г** в конечный продукт реакции (**16в**).

Трехкомпонентная конденсация альдегида (**1**), аминов (**2**, **3**) и β-дикетонов (**9**, **10**) протекает в *n*-бутаноле в отсутствие катализатора, роль которого выполняет протон диссоциированной енольной формы β-дикарбонильного соединения. Исходя из вышеописанной схемы взаимодействия альдегида с аминами и монокетонами, следовало ожидать, что циклизация аддукта диона и азометина– аминокетона **Д** приведет к образованию пиразолильных производных гексагидробензо[*a*]фе-нантридина и 4,7-фенантролина **Е** или продуктов их ароматизации. Однако, на основании данных спектроскопии ЯМР ¹N установлено, что продуктами реакции являются изомерные структуре **Е** аза- и диазафенантрены с устойчивым к окислению 1,4-дигидропиридиновым циклом - 12-[3-(4-фторфенил)-1*H*-пиразол-4-ил]- 7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*]акридин-11-оны (**17a,б**) и их бензо[*b*][4,7]фе-нантролиновые аналоги (**18a,б**) (выход 72-90 %), образование которых можно рассматривать как результат перегруппировки интермедиата **Е**, протекающей по типу перегруппировки Гофмана-Марциуса и последующей циклоконденсации аминокетона **Ж**.

Трансформация интермедиата **Е** может также осуществляться через стадию его гидраминного расщепления на амин и α,β-непредельный кетон **З**,

который, имея сильно активированную двойную связь за счет сопряжения с двумя соседними карбонильными группами, взаимодействует с ароматическим ядром амина по атому углерода с наибольшей электронной плотностью, находящемуся в α -положении к аминогруппе, с образованием аминокетона **Ж**, дегидроциклизующегося в систему бензо[*a*]акридинона и бензо[*b*][4,7]фенантролинона.

При попытке получения 2-[3-(4-фторфенил)пиразол-4-ил]метил-1,3-циклогександионов **З** путем нагревания эквимольной смеси альдегида с дионами с целью последующего введения в реакцию с аминами образуются бис-дикарбонильные производные **И**, которые при нагревании с раствором щелочи дегидратируются в производные октагидроксанта (19а,б), а при взаимодействии с аминами отщепляют циклогександион и через стадию образования интермедиатов **З** и **Ж** дают аза- и диазафенантрены (17а,б, 18а,б).

При осуществлении конденсации пиразолилальдегида с амином (**2**) и 1,3-индандионом (**11**) в этаноле в отсутствие катализатора мы установили, что до начала образования целевого продукта ряда бензоинденохинолина в реакционной среде присутствует 2-[3-(4-фторфенил)пиразол-4-ил]метил-1,3-индандион (**20**). В индивидуальном виде это соединение получается кипячением раствора эквимольных количеств альдегида и диона (**11**) в этаноле и при взаимодействии с амином (**2**) в условиях трехкомпонентной конденсации [альдегид (**1**) + амин (**2**) + дикетон (**11**)] дает 13-[3-(4-фторфенил)-1*H*-пиразол-4-ил]-7,13-дигидро-12*H*-бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хинолин-12-он (**21**). Процесс синтеза инденохинолина (**21**), очевидно, протекает через стадию присоединения диона (**20**) к амину (**2**) по электронасыщенному α -положению нафталинового ядра и циклизации промежуточного аминокетона, аналогичного интермедиату **Е**. Дигидросоединение (**21**) дегидрируется при кипячении в нитробензоле в 13-[3-(4-фторфенил)-1*H*-пиразол-4-ил]-12*H*-бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хинолин-12-он (**22**).

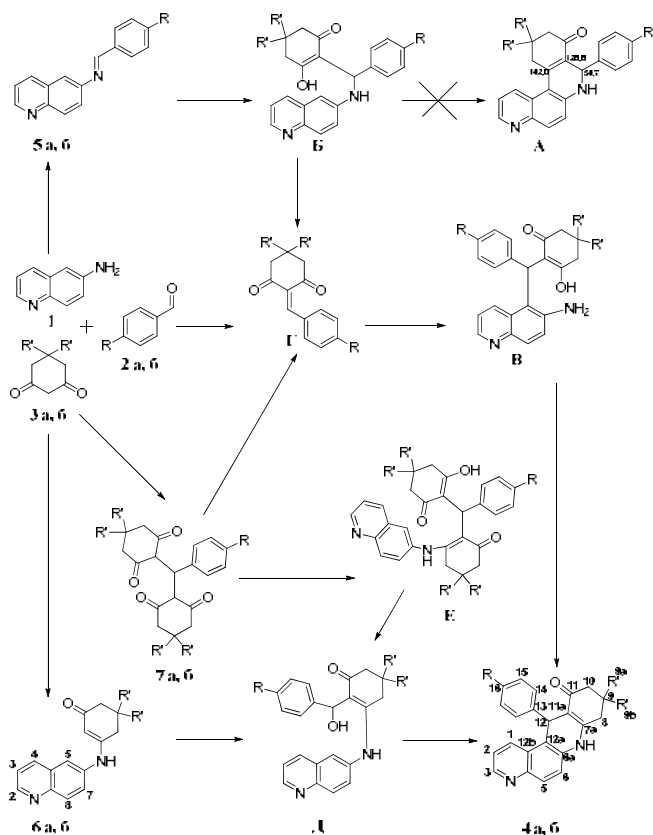
Все синтезированные на основе 3-(4-фторфенил)-4-пиразолкарбальдегида соединения относятся к числу ранее неизвестных полиядерных гетероциклов с высоким содержанием азота и протяженной системой сопряжения, представляющих интерес для изучения их люминесцентных свойств и биологической активности.

4.4.2. Трехкомпонентная конденсация 6-хинолиламина с ароматическими альдегидами и циклическими 1,3-дикетонами

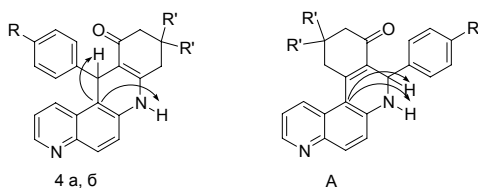
С целью выявления возможных стадий трехкомпонентной конденсации в процессе получения новых производных 4,7-фенантролина нами изучено взаимодействие 6-хинолиламина (**1**) с замещенными бензальдегидами (2а,б) и циклическими β -дикетонами – 1,3-циклогександионом (3а) и 5,5-диметил-1,3-циклогександионом (димедоном) (**3б**) [301].

При кипячении смеси эквимольных количеств реагентов в н-бутиловом спирте в результате реакции, по данным спектроскопии ЯМР, образуются 12-арил- и 12-арил-9,9-диметил-8,9,10,12-тетрагидро-7Н-бензо[*b*][4,7]фенантролин-11-оны (**4а,б**), а не изомерные 8-арил-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*][4,7]фенантролин-11-оны **А**, декарбонилированные аналоги которых являются продуктами трехкомпонентной конденсации 6-хинолиламина, арилальдегидов и циклических монокетонов [292].

Детальный анализ спектров ЯМР продуктов реакции (**4а, 4б**) показывает, что они принадлежат к одному и тому же структурному типу. Сопоставление рассчитанных по аддитивным схемам и экспериментальных величин химических сдвигов ядер углерода показывает, что в случае структуры **А** невозможно объяснить появление сигналов 107.8 (107.25) м.д. и 35.07 (34.71) м.д., в то время как для структуры (**4а, 4б**) такие сдвиги имеют атомы С-11а и С-12 соответственно. Напротив, в случае структуры **А** должны были появиться другие сигналы (см. схему реакции), которых на самом деле в спектре не обнаруживается. Анализ КССВ Н-Н и С-Н позволяет легко обнаружить сигнал атома С-12а (в спектре соединения **4а** – 115.69 м.д., соединения **4б** – 116.82), для которого в спектре С-Н-корреляции на дальних константах КССВ обнаруживаются кросс-пики с атомами водорода с химическими сдвигами 5.74, 5.83 м.д (метиновый протон) и 9.74, 9.79 м.д. (аминный протон). Такие кросс-пики можно объяснить геминальным и вицинальным взаимодействием в структуре (**4а,б**). В случае альтернативной структуры **А** взаимодействия с метиновым протоном быть не должно:



R = Br (2a, 4a, 5a, 7a), OMe (26, 46, 56, 76);
R' = H (3a, 4a, 6a, 7a), Me (36, 46, 66, 76).



Образование продуктов бензо[*b*]аннелирования (4a, 6) можно рассматривать как результат гетероциклизации енаминогидроксикетона В, выделяющегося вследствие гидраминного расщепления аминодикетона Б на 6-хинолиламин и 2-арилметил-1,3-циклогександион Г и присоединения последнего к 6-хинолиламину по атому углерода с наибольшей электронной плотностью, находящемуся в положении 5 хинолинового ядра.

В трехкомпонентной смеси реагентов 2-арилметил-1,3-циклогександион **Г** может непосредственно образовываться из арилальдегида (**2а,б**) и циклогександиона (**3а,б**) и далее взаимодействовать с 6-хинолиламином по вышеописанному механизму.

Кроме того, возможно первоначальное взаимодействие 6-хинолиламина с 1,3-циклогександионом (**3а,б**) с выделением 3-(6-хинолиламино)-2-циклогексенона (**6а,б**). Далее альдегид (**2а,б**) присоединяется к двойной связи циклогексенонового фрагмента енаминкетона (**6а,б**). Образовавшийся интермедиат **Д** является замещенным бензиловым спиртом и способен конденсироваться с молекулой ароматического соединения, аналогично тому как это имеет место в случае катализируемого кислотой взаимодействия аренов с альдегидами. Конденсация аминоспирта **Д** осуществляется за счет ароматической части собственной молекулы и протекает по электрононасыщенному положению 5 хинолинового ядра с выделением 12-арил-9,9-диалкил-8,9,10,12-тетрагидро-7Н-бензо[*b*][4,7]фенантролин-11-она (**4а,б**).

Для выявления возможных стадий процесса формирования бензофенантролинового цикла мы провели последовательное взаимодействие каждого реагента трехкомпонентной смеси с двумя другими составляющими. Конденсацией 6-хинолиламина с *n*-бром- и *n*-метоксибензальдегидом (**2а,б**) в алифатическом спирте синтезированы и выделены в индивидуальном виде арилметил-6-хинолиламины (**5а,б**). При нагревании с 1,3-циклогександионом, димедоном в *n*-бутиловом спирте азометины гладко образуют целевые 12-(4-бромфенил)- и 9,9-диметил-12-(4-метоксифенил)-8,9,10,12-тетрагидро-7Н-бензо[*b*][4,7]фенантролин-11-оны (**4а,б**).

При кипячении 6-хинолиламина с 1,3-циклогександионом, димедоном в бутаноле образуются соответственно 3-(6-хинолиламино)-2-циклогексенон (**6а**) и 5,5-диметил-3-(6-хинолиламино)-2-циклогексенон (**6б**). Однако в свободном виде эти соединения не взаимодействуют с третьим компонентом – арилальдегидом в условиях трехкомпонентной конденсации.

Взаимодействие альдегидов (**2а,б**) с 1,3-дикетонами (**3а,б**) в алифатическом спирте приводит к образованию 2-арилметил-бис-(1,3-циклогександионов) (**7а,б**). При нагревании с 6-хинолиламином в *n*-бутиловом спирте бисдикетоны образуют целевые бензо[*b*][4,7]фенантролины (**4а,б**). Вероятно, интермедиат **Е** отщепляет молекулу 1,3-циклогександиона и превращается в аминокетенол **Д**, циклоконденсация которого приводит к фенантролину **4а,б**. В процессе трансформации аминокетона **Е** в аминоспирт **Д** предполагается гидратация исходной молекулы за счет воды, присутствующей в спиртовом растворе. В спиртово-водной среде возможно также гидролитическое расщепление бисдикетона **7а,б** с выделением 2-арилметил-1,3-циклогександиона **Г**, который далее взаимодействует с 6-хинолиламином **1** по вышеописанной схеме, образуя бензо[*b*]фенантролин **4а,б**.

Таким образом, все три варианта первой стадии трехкомпонентной конденсации осуществимы. Полученные интермедиаты – N-арилметил-6-хинолиламины (**5a,b**), 2-арилметил-бис-(1,3-циклогександионы) (**7a,b**) в последующих реакциях образуют производные 8,9,10,12-тетрагидро-7Н-бензо[*b*][4,7]фенантролина (**4a,b**), а 3-(6-хинолиамино)-2-циклогексенон (**6a**) и 5,5-диметил-3-(6-хинолиамино)-2-циклогексенон (**6b**) могут участвовать в процессе образования фенантролинов (**4a,b**) *in situ*. Тем не менее, мы полагаем, что направление процесса трехкомпонентной конденсации через стадию первоначального взаимодействия амина с альдегидом является наиболее вероятным, поскольку обеспечивает наибольший выход промежуточных и целевых продуктов реакции.

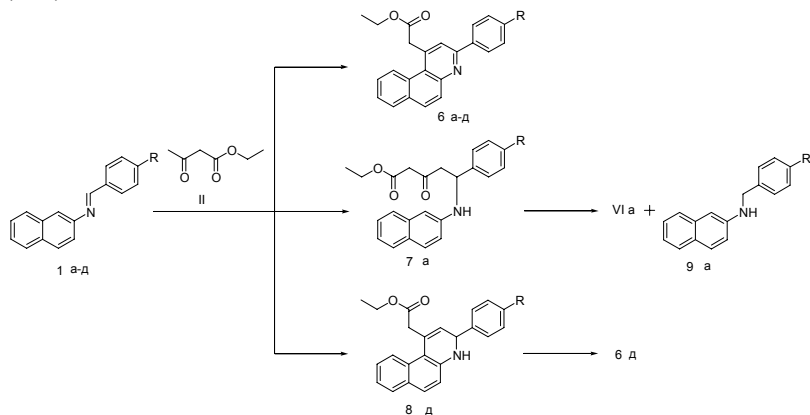
4.4.3. Эфиры β-оксикислот в синтезе производных бензо[*f*]хинолина

Реакции ацетоуксусного эфира, эфиров других β-оксо- и β-дикарбоновых кислот с первичными ароматическими аминами, известные как реакции Конрада-Лимпах и Кнорра, широко используются для синтеза конденсированных азотистых гетероциклов с кислородсодержащими группировками [301-304].

Представлялось интересным изучить конденсацию 2-нафтиламина с этиловыми эфирами β-оксокарбоновых кислот с добавлением третьего компонента – ароматического альдегида [305]. Возможность варьирования заместителей в фенильном ядре молекулы альдегида наряду с использованием различных по строению β-кетозэфиров открывает перспективу синтеза замещенных карбоксильных производных бензо[*f*]хинолина, обладающих высоким потенциалом биологической активности. Следует отметить при этом, что введение альдегида в реакцию конденсации с амином и оксоэфиром влечет за собой снижение селективности процесса и трудность выделения целевых продуктов в индивидуальном виде. К реакциям амина с β-кетозэфиром, протекающим при участии карбонильной или алкоксикарбонильной группы кетозэфира, добавляется взаимодействие амина с альдегидом и конденсация альдегида с оксоэфиром с вовлечением СН-кислотной функции последнего. В результате одновременно образуются различные побочные, промежуточные и конечные продукты реакции. В этой связи для увеличения селективности процесса нами вначале была осуществлена конденсация 2-нафтиламина с ариальдегидами, и полученные азометины (**1a-d**) введены в реакцию с ацетоуксусным эфиром (**2**), этиловыми эфирами 3-оксо-3-(2-фурил-, 2-хинолил-, 3-пиридил)пропановых кислот (**3-5**).

Конденсацию азометинов с ацетоуксусным эфиром осуществляли при кипячении реагентов в алифатическом спирте (EtOH, *i*-PrOH) в присутствии каталитических количеств конц. HCl, активирующей как молекулу азометина, так

и β-дикарбонильного соединения. В результате реакции селективно с выходом (30-56%) образуются этиловые эфиры (3-арилбензо[*f*]хинол-1-ил)уксусных кислот (**6а-д**).



1, 6-9: R = H(**а**), Br(**б**), F(**в**), NO₂(**г**), MeO(**д**)

Эфир (**2**) в реакции с основаниями Шиффа, имеющими поляризованную связь C=N, так же как и при взаимодействии с бензальдегидом, проявляет свойства СН-кислоты, при этом таковыми обладают как метильная, так и метиленовая группа кетозэфира. Несмотря на более высокую подвижность протонов метиленовой группы вследствие более высокой поляризации связей C-H за счет *-I*-эффекта двух соседних групп (CO и CO₂Et) первая стадия реакции - присоединение эфира (**2**) к связи C=N азометина протекает по пространственно менее затрудненной метильной группе с образованием промежуточных соединений – аминокетозэфиров 5-арилпентановых кислот. Далее происходит внутримолекулярная циклоконденсация аминокетозэфиров по α-положению нафталинового ядра с образованием эфиров 3,4-дигидробензо[*f*]хинолилуксусной кислоты и дегидрирование или ароматизация последних в бензо[*f*]хинолилацетаты (**6а-д**). В подтверждение такого хода реакции для бензилиден-2-нафтиламина (**1а**) при кипячении его с эфиром (**2**) в этаноле в отсутствие катализатора (конц. HCl) был получен этил 5-(2-нафтиламино)-3-оксо-5-фенилпентааноат (**7а**). Второй интермедиат - этиловый эфир [3-(*n*-метоксифенил)-3,4-дигидробензо[*f*]хинол-1-ил]уксусной кислоты (**8д**) удалось получить для *n*-метоксифенилметилден-2-нафтиламина (**1д**) при добавлении HCl к нагретому до 70° этанольному раствору азометина и эфира (**2**).

Аминокетозэфир (**7а**) и дигидропроизводное (**8д**) при кипячении в этаноле в присутствии конц. HCl превращаются в соответствующие этилбензо[*f*]хинолилацетаты (**6а,д**).

При осуществлении циклизации аминокетозэфира (**7а**) наряду с циклическим соединением был выделен бензил-2-нафтиламин (**9а**), образование

которого можно объяснить частичным распадом соединения (**7a**) на исходные кетозфир и азометин и восстановлением последнего водородом, выделяющимся при дегидроциклизации амина (**7a**).

Заместители в альдегидной части молекулы азометина оказывают некоторое влияние на выход целевых бензо[*f*]хинолилукусусных эфиров (**6a-d**). Основания Шиффа (**16-г**) с электроноакцепторными заместителями (Hlg, NO₂), усиливающими поляризацию азометиновой связи, дают больший выход продуктов реакции по сравнению с бензилиден- и *n*-метоксифенилметилден-2-нафтиламином.

При взаимодействии азометинов с гетерилзамещенными кетозфиром направление процесса и выход продуктов реакции зависят как от заместителя в фенильном ядре азометина, так и гетерильного радикала при карбонильной группе кетозфира.

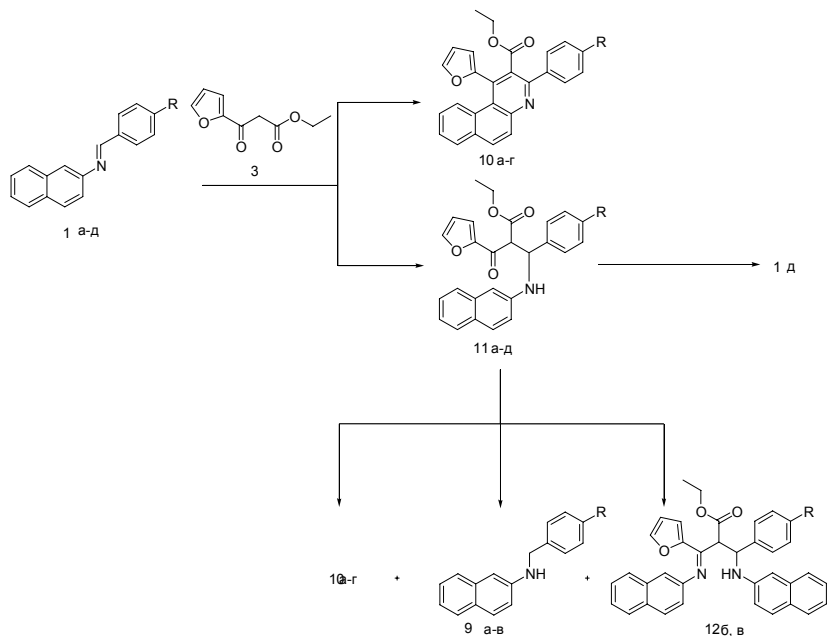
При кипячении азометинов с фурилукусусным эфиром (**3**) в присутствии HCl и нитробензола образуются этиловые эфиры 3-арил-1-(2-фурил)бензо[*f*]хинолин-2-карбоновых кислот (**10a-г**). Так же как и в случае ацетоксусного эфира выход (38-57%) бензо[*f*]хинолинов (**10б-г**) для галоген- и нитрозамещенных азометинов (**16-г**) превышает выход (29%) продукта взаимодействия эфира (**3**) с бензилиден-2-нафтиламином. Для азометина (**1д**) (R=OMe) бензо[*f*]хинолинкарбоксилат не образуется вовсе.

В молекулах гетерилзамещенных оксозфиром (**3-5**) имеется только один реакционный центр с подвижными атомами водорода – метиленовая группа. Присоединение фурилукусусного эфира (**3**) по метиленовой группе к связи C=N азометина, осуществляемое при кипячении спиртового раствора реагентов в отсутствие катализатора и окислителя, приводит к образованию с высоким выходом (78-94 %) этиловых эфиров 3-арил-3-(2-нафтиламино)-2-(2-фурил)пропановых кислот (**11a-д**). При кипячении в этаноле в присутствии HCl и нитробензола аминокетозфиры (**11a-г**) циклизуются в соответствующие бензохинолинкарбоксилаты (**10a-г**). Метоксизамещенный аминокетозфир (**11д**) претерпевает расщепление по связи C-C, образуя исходные кетозфир (**3**) и азометин (**1д**), легко выделяемый из реакционной смеси.

В продуктах циклизации аминокетозфиром (**11б,в**) кроме бензо[*f*]хинолинов (**10б,в**) и аминов (**9б,в**) обнаруживаются нафтиламинопериодические кетозфиром (**12б,в**). Очевидно, образовавшиеся при расщеплении аминокетозфиром (**11б,в**) азометины в условиях циклизации наряду с восстановлением гидролизуются до соответствующих альдегидов и 2-нафтиламина, который, взаимодействуя с карбонильной группой эфиром (**11б,в**), дает соединения (**12б,в**).

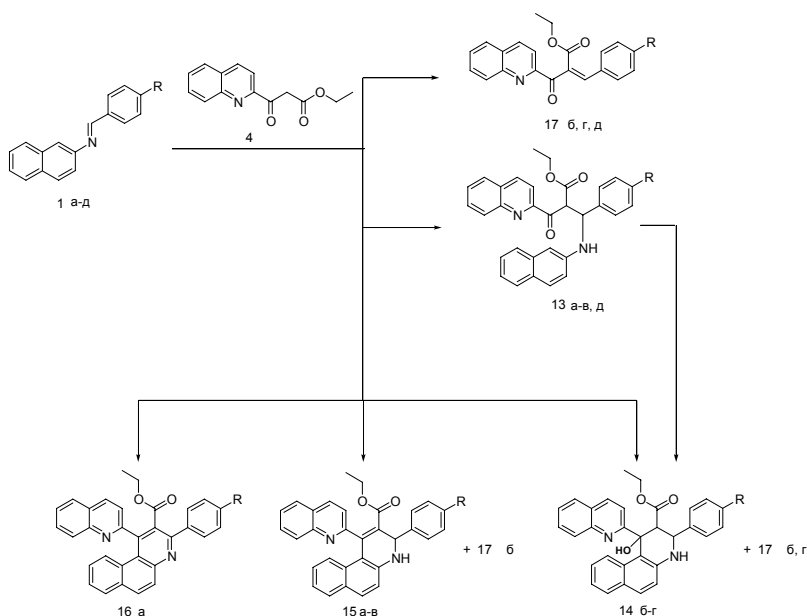
Взаимодействие этилового эфира 3-(2-хинолил)-3-оксипропановой кислоты (**4**) с азометинами не протекает в отсутствие катализатора. По-видимому, первостепенную роль здесь играет стерический фактор объемного хинолильного заместителя. Кроме того, из-за снижения –I-эффекта атома азота хинолинового

ядра в молекуле оксоэфира по сравнению с –I-эффектом атома кислорода в молекуле фурилзамещенного эфира уменьшается подвижность атомов водорода метиленовой группы, в связи с чем для ее активирования и осуществления присоединения к связи C=N азометина необходимо протонирование карбонильных групп в молекуле кетоэфира (4).



1, 9-12: R = H (**a**), Br (**б**), F (**в**), NO₂ (**г**), MeO (**д**)

В присутствии HCl взаимодействие эфира (4) с азометинами (1a-в, д), осуществляемое в мягких условиях (при комнатной температуре в растворе этанола), приводит к образованию этиловых эфиров (2-хинолил)-α-[арил(2-нафтиламино)]метил-β-оксopропионовой кислоты (13a-в, д).



1, 13-17: R = H (**a**), Br (**б**), F (**в**), NO₂ (**г**), MeO (**д**).

При нагревании смеси азометина (**1б,в,г**) и эфира (**4**) или аминокетозэфиров (**13б,в,д**) при 80°C или при длительном (несколько суток) выдерживании их при комнатной температуре в этаноле или бензоле в присутствии катализатора (HCl, эфират BF₃) образуются циклические продукты – этиловые эфиры 3-арил-1-гидрокси-1-(2-хинолил)-1,2,3,4-тетрагидробензо[*f*]хинолин-2-карбоновых кислот (**14б-г**).

При длительном нагревании раствора реагентов (**1а-в**, **4**) в присутствии HCl в растворе этанола или диметилформамида были получены этиловые эфиры 3-арил-1-(2-хинолил)-3,4-дигидробензо[*f*]хинолин-2-карбоновых кислот (**15а-в**), образующиеся в результате дегидратации промежуточных гидроксизэфиров (**14б,в**) и их гипотетического аналога (**14а**).

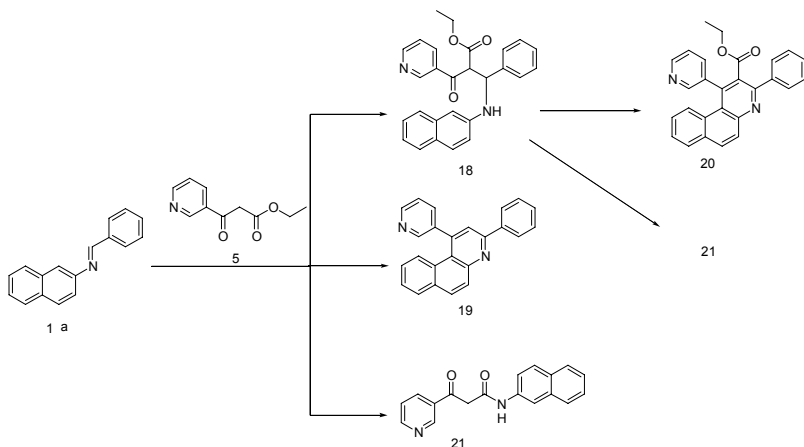
При проведении реакции в жестких условиях – нагревании реагентов (**1а**, **4**) в запаянной ампуле в растворе ДМФА в присутствии HCl при 100 °C был получен продукт дегидрирования дигидропроизводного (**15а**) – этиловый эфир 1-(2-хинолил)-3-фенилбензо[*f*]хинолин-2-карбоновой кислоты (**16а**).

В условиях синтеза тетрагидро- и дигидробензохинолиновых производных наряду с целевыми продуктами образуются побочные – этиловые эфиры (2-хинолил)-α-(R-бензилиден)-β-оксопропионовой кислоты (**17б,г,д**). При этом метоксизамещенный азометин (**1д**) образует в данных условиях эфир (**17д**) в качестве единственного продукта реакции. Мы полагаем, что образование неопределенных кетозэфиров (**17а-д**) может происходить, с одной стороны, в

результате альдольной конденсации кетоэфира с выделяющимся вследствие гидролиза исходного азометина альдегидом и, с другой стороны, за счет гидраминного расщепления промежуточных аминокетоэфиров (**13а-в,д**). Очевидно, процессы расщепления и циклизации интермедиатов (**13**) определяются природой заместителя R. Когда R = H, NO₂, Br, F, циклизации преобладает над расщеплением эфиров (**13**), и доминирующими продуктами реакции являются производные бензохинолинкарбоновых кислот. Напротив, электронодонорная метоксигруппа сдвигает реакцию в сторону расщепления аминокетоэфира (**13д**), так что соответствующие циклические продукты не образуются вовсе.

Что касается сравнительного анализа поведения арилметилден-2-нафтиламинов в реакции с соединением (**4**), ацето- и фурилуксусным эфирами (**2**, **3**), то, по-видимому, наличие в молекуле оксоэфира (**4**) объемного хинолинового заместителя приводит к замедлению процессов циклизации, дегидратации и дегидрирования промежуточных соединений. Это позволяет путем варьирования условий остановить процесс на любой из стадий и получить все теоретически возможные продукты реакции [306].

Этиловый эфир 3-(3-пиридил)-3-оксопропановой кислоты (**5**) в отличие от хинолилизамещенного эфира (**4**) присоединяется к связи C=N азометина (**1а**) в отсутствие катализатора. При нагревании реагентов (**1а**, **5**) при 40-50°C в этаноле с количественным выходом образуется этиловый эфир α-(2-нафтиламино)бензил-β-(3-пиридил)-β-оксопропионовой кислоты (**18**).



При нагревании реагентов в растворе этанола при 100°C в запаянной ампуле в присутствии конц. HCl единственным продуктом реакции является 1-(3-пиридил)-3-фенилбензо[*f*]хинолин (**19**). Мы полагаем, что в данных условиях происходит гидролиз и декарбоксилирование сложноэфирной группы этил 3-(3-пиридил)-3-β-оксопропаноата (**5**), в результате чего образуется 3-ацетилпиридин,

последующая конденсация которого с азометином приводит к бензо[*f*]хинолину (19).

Аминокетозфир (18) обладает меньшей по сравнению с эфиром (5) способностью к декарбоксилированию. Установлено, что при нагревании соединения (18) в присутствии HCl в приведенных выше жестких условиях происходит его циклизация в этиловый эфир 1-(3-пиридил)-3-фенилбензо[*f*]хинолинкарбоновой кислоты (20).

При проведении реакции азометина (1а) с эфиром (5) в присутствии основного катализатора – пиперидина в растворе толуола нами был выделен индивидуальный N-(2-нафтил)амид 3-(3-пиридил)-3-оксoproпановой кислоты (21). Образование амида (21) может происходить за счет взаимодействия эфира (5) с 2-нафтиламином, выделяющимся в результате катализируемого основанием гидролиза азометина. Амид был получен нами также при попытке циклизовать аминокетозфир (18) в присутствии пиперидина. Вероятно, так же как и в случае аминопроизводных фурилуксусного эфира (11а-д), в молекуле аминокетозфира (18) происходит разрыв C-C-связи, в результате чего генерируется бензилиден-2-нафтиламин и пиридилоксoproпаноат (5). Гидролиз азометина и взаимодействие образовавшегося 2-нафтиламина с кетозфиром (5) по вышеописанной схеме приводит к амиду (21).

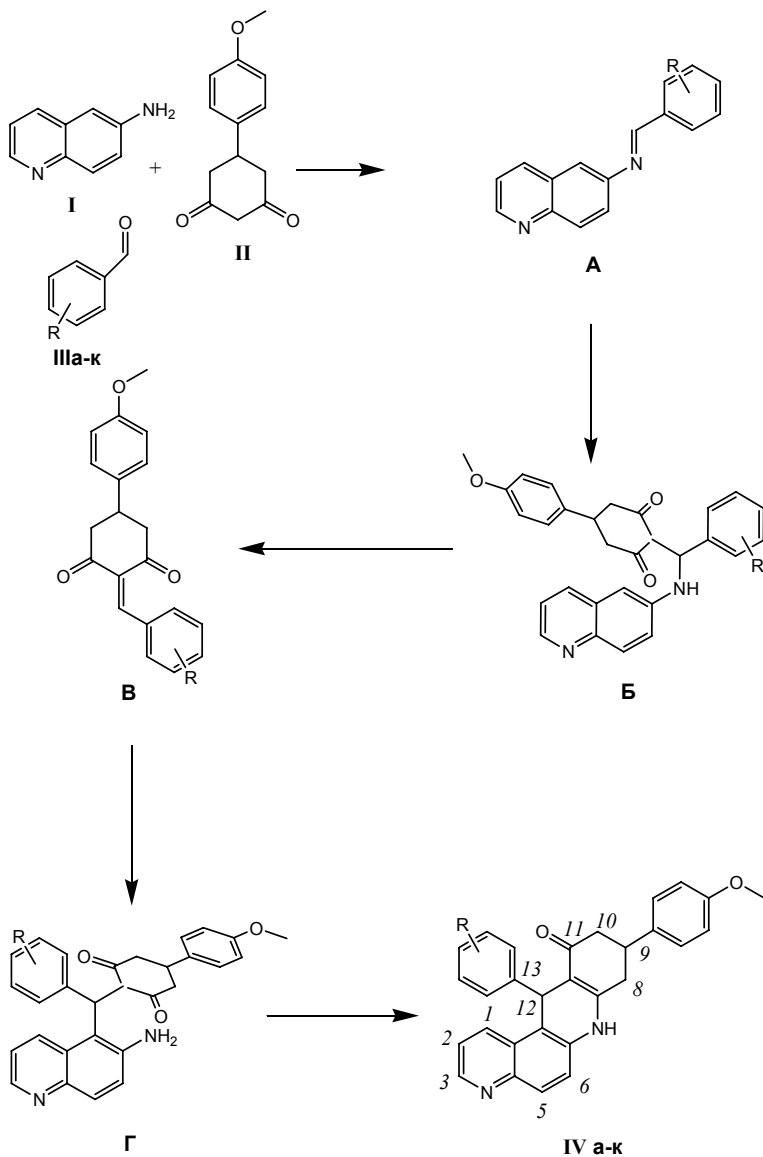
Таким образом, каждый из оксозфиров при взаимодействии с азометинами вносит свои особенности в ход реакции, являясь при этом эффективным синтоном получения функционально замещенных бензо[*f*]хинолинов и полупродуктов их синтеза - аминокетозфиров, дигидро- и тетрагидропроизводных бензохинолилукусной и замещенных бензохинолинкарбоновых кислот.

4.4.4. Конденсация 6-хинолиламина с 5-(*para*-метоксифенил)-1,3-циклогександионом и замещенными бензальдегидами

Исследуя возможность применения метода трехкомпонентной конденсации для получения аннелированных оксoproизводных 4,7-фенантролина, содержащих асимметрический центр, который является важным атрибутом биологически активного соединения [307], впервые была изучена конденсация 6-хинолиламина (1) с 5-(*n*-метоксифенил)-1,3-циклогександионом (анизилгидрорезорцином) (2) и ароматическими альдегидами (3а-к) – бензальдегидом, анисовым, резорциловым, вератровым, протокатеховым альдегидом, 4-формилфенолом, метиловым эфиром терефталальдегида, ванилином и ванилинацетатом, которые относятся к природным соединениям или получают на основе природного сырья и являются доступными и малотоксичными реагентами.

Конденсацию осуществляли при нагревании смеси эквимольных количеств реагентов в *n*-бутиловом спирте с выделением целевых продуктов реакции - 12-арил-9-(*n*-метоксифенил)-8,9,10,12-тетрагидро-7*H*-бензо[*b*][4,7]фенантролин-11-

онов (**4a-к**). Исходя из результатов, представленных в разделах 1,2, мы полагаем, что реакция протекает через стадию образования азометина **A**, присоединения диона (**2**) к связи C=N азометина, перегруппировки аддукта **B** или его гидраминного расщепления с последующим присоединением ендина **B** к электрононасыщенному α -углеродному атому 6-хинолиламина и циклоконденсации образовавшегося аминодикетона **Г**.



3, 4: R = H (**а**), 4-OH (**б**), 3,4-(OH)₂ (**в**), 2-MeO (**г**), 4-MeO (**д**), 2,4-(MeO)₂ (**е**), 3,4-(MeO)₂ (**ж**), 3-OMe,4-OH (**з**), 3-OMe,4-OCOMe (**и**), 4-MeO₂C (**к**).

Заместитель R в молекуле альдегида оказывает некоторое влияние на выход бензо[*b*][4,7]фенантролинонов (**4а-к**). Бензальдегиды (**3и,к**), содержащие в *пара*-положении электроноакцепторные заместители (CO₂Me, AcO), или гидроксильную группу [соединения (**3б,в,з**)], активирующие молекулу альдегида за счет -M- и (или) -I-эффекта, образуют фенантролиноны с выходом 76-80%. Введение метоксигруппы в *пара*-положение фенильного ядра (-I-, +M-эффект) приводит к снижению выхода (62-64%) фенантролинов (**4д,ж**) за счет уменьшения поляризации и реакционной способности связи C=O в молекуле альдегида (**3д,ж**) вследствие снижения -I-эффекта метоксигруппы по сравнению с гидроксильной и карбонилсодержащими заместителями в молекулах соединений (**3б,з,и,к**). Интересно отметить при этом, что 2-метокси-, и 2,4-диметоксибензальдегид (**3г,е**) дают высокий (86-89%) выход фенантролинов, несмотря на пространственное влияние *орто*-заместителя. Очевидно, молекулы ортозамещенных альдегидов (**3г,е**) в наибольшей степени активируются метоксигруппой за счет -I-эффекта ввиду ее наименьшей удаленности от реакционного центра.

Спектры ЯМР ¹H соединений (**4а-к**) по расположению и мультиплетности сигналов протонов бензофенантролинового скелета и арильного заместителя идентичны спектрам фенантролинов, описанным в разделе 2.

Анализ алифатической части спектра показывает, что выделенные продукты реакции представляют собой смесь двух изомеров с псевдоэкваториальным и псевдоаксиальным расположением метоксифенильного заместителя при атоме C⁹ в соотношении 2:1 соответственно.

В спектрах ЯМР ¹H продуктов реакции идентифицированы сигналы протонов при атоме C⁹ в виде двух мультиплетов при 3.07-3.14 и 3.15-3.22 м.д. По величине химического сдвига и полуширины сигнала более сильнополюсный сигнал отнесен к протону H⁹ с аксиальной ориентацией, а слабополюсный - к сигналу протона H⁹ с экваториальной ориентацией. Полуширина сигнала протона C⁹-H_a больше, чем таковая сигнала протона C⁹-H_e, т.к. величина КССВ H_a-H_{a'} (~9 Гц) значительно больше величины КССВ H_a-H_{e'} и H_e-H_{e'} (~6 Гц).

В спектрах смеси диастереомеров выявлены сигналы протонов при атоме азота и атоме C¹² в виде синглетов, интегральные интенсивности которых соответствуют интегральным интенсивностям сигналов при атоме C⁹. В изомере с аксиально ориентированным метоксифенильным ядром при атоме C⁹ протон группы NH и атом H¹² попадают в область экранирования указанных заместителей и проявляются в спектре в более сильном поле, чем в изомере с экваториально ориентированным метоксифенилом. В свою очередь метоксигруппа последнего также проявляется в виде двух синглетов, относящихся к протонам двух диастереомеров.

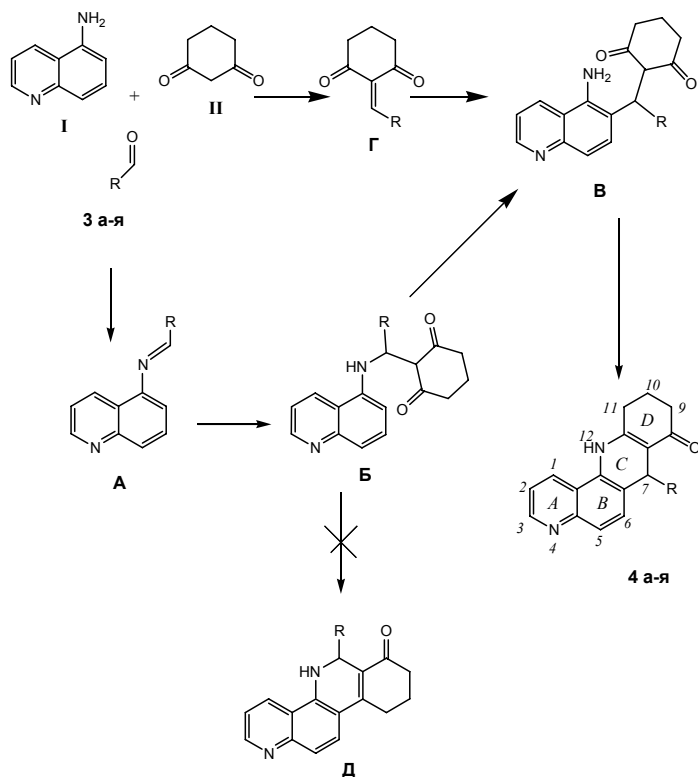
Следует указать, что в случае бензальдегида продукт конденсации, образующийся в виде смеси кристаллов белого и коричневого цвета, легко разделялся на индивидуальные изомеры как механическим путем, так и дробной кристаллизацией из смеси этанола с бензолом (1:3).

4.4.5. Конденсация 5-хинолиламина с ароматическими альдегидами и 1,3-циклогександионом

Использование 5-хинолиламина в качестве синтона трехкомпонентной конденсации открывает путь к получению труднодоступных и сравнительно мало изученных производных 1,7-фенантролина, среди которых, тем не менее, обнаружены вещества, обладающие бактерицидной и антиферментной активностью [308]. В природе найдены алкалоиды – меликопин, хелидонин, структурной основой которых является 1,7-фенантролиновый скелет. С целью синтеза ранее неизвестных аннелированных производных 1,7-фенантролина нами впервые осуществлена конденсация 5-хинолиламина (**1**) с 1,3-циклогександионом (**2**) и арил(гетерил, циклогексенил)альдегидами (**3а-я**) при кипячении эквимольных количеств реагентов в бутаноле в отсутствие катализатора [308]. В результате реакции с выходом 37-80% селективно образуются 7-арил- (гетерил-, циклогексенил)-7,10,11,12-тетрагидро-(9H)-бензо[*b*][1,7]фенантролин-8-оны (**4а-я**).

Механизм реакции 1-нафтиламина (карбозиклического аналога 5-хинолиламина) с ариальдегидами и димедоном, представленный в работе [309], позволяет предположить аналогичную схему образования бензо[*b*][1,7]фенантролин-8-оны (**4а-я**), в которой 5-аминохинолин первоначально образует азометин **A**, затем аддукт **B**, его перегруппировку и последующую циклоконденсацию образовавшегося интермедиата **B**.

Теоретически возможный вариант циклизации аддукта азометина и СН-кислоты, имеющий место при взаимодействии арилметиленаминов с циклическими монокетонами [1, 11], в случае изучаемой конденсации амина (**1**) с дикетоном (**2**) и альдегидами (**3а-я**) не реализуется, и производные бензо[*c*][1,7]фенантролина **D** не образуются даже в виде примеси к продуктам бензо[*b*]аннелирования (**4а-я**).



R = Ph (**а**), 2-MeC₆H₄ (**б**), 4-MeC₆H₄ (**в**), 4-*i*-PrC₆H₄ (**г**), 2-BrC₆H₄ (**д**), 4-BrC₆H₄ (**е**), 2-JC₆H₄ (**ж**), 2-CF₃C₆H₄ (**з**), 3-НОС₆H₄ (**и**), 4-НОС₆H₄ (**к**), 3,4-(НО)₂C₆H₃ (**л**), 2-MeOC₆H₄ (**м**), 4-MeOC₆H₄ (**н**), 2,4-(MeO)₂C₆H₃ (**о**), 3,4-(MeO)₂C₆H₃ (**п**), 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂ (**р**), 2-MeO, 5-Br-C₆H₃ (**с**), 3,4-(OCH₂O)₂C₆H₃ (**т**), 4-EtOC₆H₄ (**у**), 4-PrOC₆H₄ (**ф**), 4-MeSC₆H₄ (**х**), 4-MeOCOC₆H₄ (**ц**), 4-PhC₆H₄ (**ч**), 4-PhCH₂OC₆H₄ (**ш**), пиридин-3-ил (**щ**), пиридин-3-ил (**ы**), 2-тиенил (**э**), 3-метил-2-тиенил (**ю**), циклогексен-4-ил (**я**).

Выход целевых продуктов реакции определенным образом зависит от электронной природы заместителя R в молекуле альдегида. Заместители с –I- или –I- и –М-эффектом (CO₂Me, OH, OMe) обеспечивают высокий выход феноантролинов (**4и-ф,ц**) (60-80%), в том числе и в случае *орто*-расположения метоксигруппы. Для галогензамещенных бензальдегидов (**3д,ж,з**) в результате снижения –I-эффекта атомов галогена по сравнению с метоксигруппой стерические препятствия, создаваемые *орто*-заместителем, в большей степени влияют на ход реакции, и альдегиды (**3д,ж,з**) образуют феноантролины с меньшим

выходом (37-43%). Стерический эффект имеет место также в случае *орто*-толуилового и 2-(3-метил)тиенил альдегидов (**3б,ю**), накладываясь при этом на дезактивирующее влияние метильной группы, обладающей +I-эффектом, и приводя к снижению выхода (38-46%) продуктов реакции (**4б,ю**). Достаточно высокий выход (63-67%) фенантролинов (**4щ,ы**) дают пиридиновые альдегиды (**3щ,ы**). В данном случае усиление поляризации и реакционной способности связи C=O в молекуле альдегида осуществляется за счет –I-эффекта атома азота пиридинового ядра.

Структура соединений (**4а-я**) установлена на основании их ЯМР спектров. Совместный анализ двумерных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C (COSY, NOESY, HSQC и HMBC) показал наличие достаточно интенсивного корреляционного пика $\text{NH}^{12}/\text{C}^{11}$ и отсутствие ожидаемых для альтернативной структуры *D* корреляционных пиков NH^{12} с атомом C^7 , несущим арильный заместитель, и с $\text{C}^{1'}$ самого арильного заместителя.

Факт образования индивидуальных соединений высокой чистоты (свыше 99 %) при взаимодействии 5-хинолиламина с альдегидами и 1,3-циклогександионом свидетельствует о том, что данная реакция может быть использована в качестве селективного метода получения новых арил(гетерил, циклогексенил)замещенных частично гидрированных производных бензо[*b*][1,7]фенантролина.

Таким образом, на основе реакции трехкомпонентной конденсации ариламинов, ароматических, гетероароматических альдегидов и СН-кислот разработаны новые эффективные методы синтеза конденсированных гетероциклов аза- и диазафенантренового ряда. Обнаружена новая перегруппировка в ряду интермедиатов синтеза аннелированных производных аза- и диазафенантрена. При использовании эфиров β-оксокислот в качестве СН-кислотной составляющей трехкомпонентной смеси выделены все теоретически возможные промежуточные и конечные продукты конденсации. Установлено влияние структурных факторов и электронной природы заместителей в молекуле альдегида на выход целевых продуктов реакции. Предложены препаративные методики получения и осуществлен синтез новых производных бензо[*f*]хинолина, бензо[*a*]фенантридина, бензо[*a*]акридина, 1,7- и 4,7-фенантролина, перспективных в качестве люминофоров, светочувствительных материалов, биоактивных субстанций широкого спектра действия.

Более детально материалы подглавы 4.4. изложены в работе [309].

4.5. Синтез метилпроизводных 1,7-фенантролина конденсацией хинальдин-5-амин с арил(гетерил)альдегидами и циклическими 1,3-дикетонами

В ряду метилпроизводных аза- и диазафенантрена которых найдены вещества анальгетического и антиаллергического действия, эффективные бактерициды, стимуляторы дыхания, диагностические средства для обнаружения

лейкоцитов и эритроцитов, антиферментные препараты. Метильная группа играет важную роль в структуре гетероцикла, обуславливая широкий спектр его биологической активности и комплекс химических реакций, используемых для создания новых высокосопряженных систем и полимерных материалов с фармакофорными фрагментами [309].

Метилпроизводные 1,7-фенантролина, ввиду трудности их синтеза, изучены к настоящему времени недостаточно. Применяемая для получения метилзамещенных азотсодержащих гетероциклов конденсация ароматического амина с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями — метилвинилкетон, кротоновым альдегидом или их предшественниками — ацетоном, формальдегидом, паральдегидом (способ Дебнера-Миллера) оказалась малоэффективной для синтеза 1,7-фенантролинов из *m*-фенилендиамина или хинолил-5-амина из-за невысокого выхода целевых продуктов вследствие низкой активности исходных аминов и преобладания процессов конденсации и полимеризации карбонильных соединений.

Предложен новый способ к получения метилзамещенных 1,7-фенантролинов, основанный на введении в молекулу фенантролина метилхинолинового фрагмента путем использования в качестве исходного реагента хинальдин-5-амина. Ранее нами было показано, что трехкомпонентная конденсация хинолин-5-амина, ароматических альдегидов и 1,3-циклогександиона приводит к синтезу аннелированных производных 1,7-фенантролина [309]. В настоящей работе с целью получения метилзамещенных 1,7-фенантролинов нами впервые изучена трехкомпонентная конденсация хинальдин-5-амина (I) с циклическими β -дикетонами — 1,3- циклогександионом (II), димедоном (III) и арил(гетерил)альдегидами (IVa-н).

Конденсацию амина (I) с циклогександионами (II, III) и альдегидами (IVa-н) проводили при кипячении раствора эквимольных количеств реагентов в 1-бутаноле. В результате реакции селективно с выходом 46-76 % образуются 7-арил(гетерил)-3-метил-7,10,11,12-тетрагидро-9Н-бензо[*b*][1,7]фенантролин-8-оны (Va-н) и их 10-диметилзамещенные (VIв,г,м).

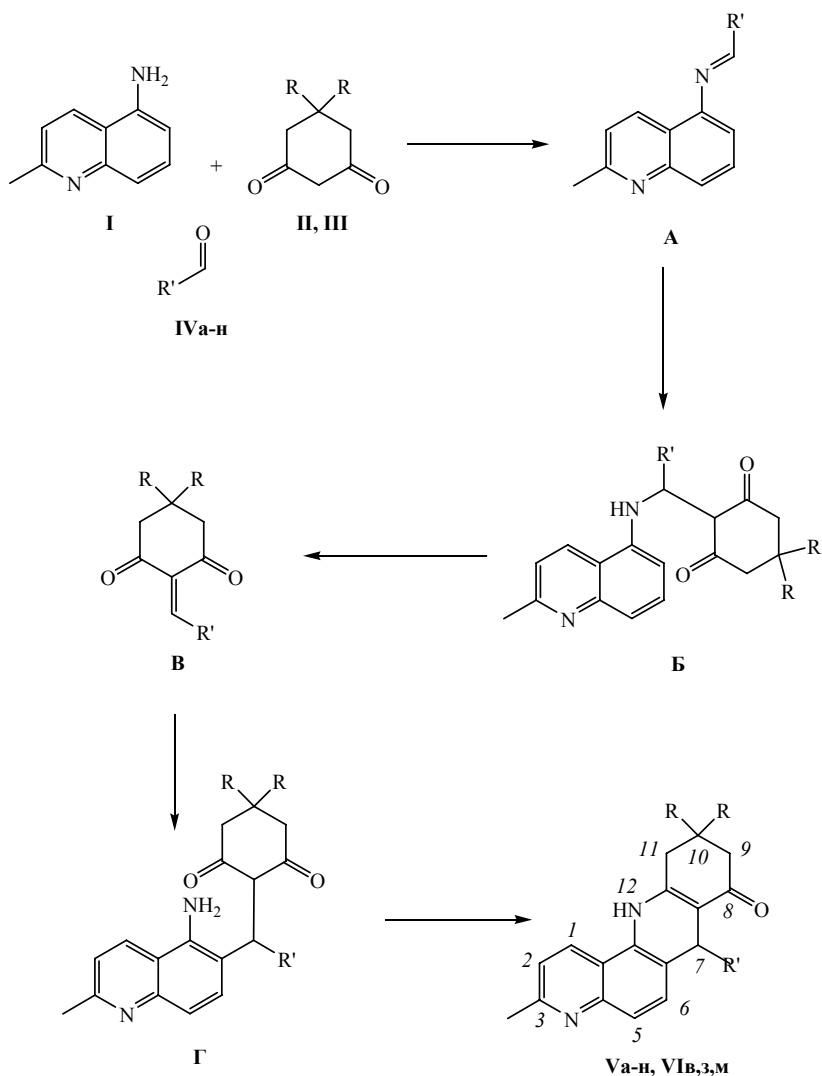
Формирование системы бензо[*b*][1,7]фенантролинона, очевидно, происходит через стадии образования основания Шиффа **A**, присоединения дикетона (II, III) к связи C=N азометина **A**, перегруппировки образовавшегося аддукта **Б** путем отщепления α,β -непредельного дикетона **В** и миграции его в ароматическое ядро аминохинальдина (к атому углерода с наибольшей электронной плотностью, находящемуся в α -положении к аминогруппе). Конечной стадией реакции является циклоконденсация продукта перегруппировки **Г**.

Возможно также первоначальное взаимодействие дикетона (II) с ариальдегидом (III) с образованием 2-арилметил-1,3-циклогександиона **В**, реагирующего затем с аминохинальдином по вышеописанному механизму.

Заместитель R' в молекуле альдегида оказывает некоторое влияние на выход целевых продуктов реакции (V, VI). Бензальдегиды (IVa-г,м), содержащие

бензольном ядре атомы галогена, алкоксикарбонильную, гидроксильные группы, активирующие молекулу альдегида за счет $-I$ -эффекта, дают высокий (68-76%) выход продуктов реакции. Достаточно высокий (61%) выход фенантролина получен из пиридинового альдегида (IVн). В данном случае усиление поляризации и реакционной способности связи $C=O$ в молекуле альдегида осуществляется за счет $-I$ -эффекта атома азота гетероциклического ядра. Уменьшение выхода (46-48%) диалкиламинозамещенных фенантролинов (Vк,л) обусловлено, по-видимому, снижением активности альдегидов (IVк,л) в реакции с амином и diketоном за счет усиленных электронодонорных свойств заместителя. Введение метильных групп в молекулу diketона (III) практически не влияет на выход метилфенантролинов.

Строение соединений (Va-н, VIв,г,м) установлено на основании данных ИК, ЯМР и масс-спектров. В ИК спектрах присутствуют сильные полосы при 1590 и 1525 cm^{-1} , которые следует отнести к винилоговому амидному фрагменту (1580, 1520 cm^{-1}). Интенсивные полосы при 3440 и 1620 cm^{-1} относятся соответственно к валентным и деформационным колебаниям вторичной аминогруппы. Валентные колебания алкильных групп и циклоалифатических связей $C-H$ проявляются в области 2960-2870 cm^{-1} , связей $C-H$ ароматических колец – при 3060-3030 cm^{-1} . В ИК спектрах соединений (Vд-и,м, VIм) присутствуют полосы фрагмента $C-O-C$ в области 1240-1230 cm^{-1} , в спектрах фенантролинов (Vm, VI м) – полоса $\nu(C=O)$ сложноэфирной группы при 1725-1720 cm^{-1} .



$R = H(\text{II, Va-n}); \text{Me}(\text{III, VI b, г, м});$

$\text{IV-VI } R' = 4\text{-FC}_6\text{H}_4 \text{ (a)}, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4 \text{ (б)}, 4\text{-HOC}_6\text{H}_4 \text{ (в)}, 3,4\text{-(HO)}_2\text{C}_6\text{H}_3 \text{ (г)}, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4 \text{ (д)},$
 $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4 \text{ (е)}, 2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3 \text{ (ж)}, 3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3 \text{ (з)}, 3\text{-MeO-4-HOC}_6\text{H}_3 \text{ (и)},$
 $4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4 \text{ (к)}, 4\text{-(C}_2\text{H}_4\text{Cl)}_2\text{NC}_6\text{H}_4 \text{ (л)}, 4\text{-MeOCOC}_6\text{H}_4 \text{ (м)}, \text{пиридин-3-ил (н)}.$

В масс-спектрах бензофенантролинонов (Va-n, VIb,г,м) имеются пики молекулярных ионов $[M]^+$ ($I_{\text{отн.}}$ 15-43%). Наиболее интенсивным (100%) в спектрах

является пик иона $[M-R]^+$ [m/z 263 (Va-н), 291 (VIв,г,м)]. В спектрах всех фенантролинов присутствует пик иона m/z 207 (10-23%), соответствующий элиминированию фрагмента CH_2CH_2CO (Va-н) и Me_2CCH_2CO (VIв,г,м).

Спектры ЯМР 1H соединений (Va-н, VIв,г,м) по положению и мультиплетности сигналов ароматических протонов фенантролинового скелета идентичны ранее приведенным спектрам деметилированных 1,7-фенантролинов, для которых отнесение сигналов выполнено при анализе двумерных спектров COSY, NOESY, HSQC и HMBC. В результате замены атома водорода в положении 3 фенантролинового скелета метильной группой в спектрах соединений (Va-н, VIв,г,м) отсутствует сигнал протона H^3 и появляется синглет при 2.58-2.67 м.д. ($3H$, Me). Метиновый протон H^{12} дигидропиридинового ядра дает синглет при 5.11–5.68 м.д. Смещение этого сигнала в область слабого поля по сравнению с обычным положением сигналов метиновых протонов в циклических соединениях обусловлено анизотропным эффектом соседнего ароматического цикла. Ароматические протоны радикала R, испытывающие анизотропное влияние заместителей в фенильном ядре, дают сигналы, которые по химическим сдвигам и мультиплетности соответствуют расположению протонов относительно заместителя. В спектрах димедоновых производных (VIв,г,м) протоны метильных групп проявляются в виде двух синглетов в области 0.90-1.11 м.д.

Таким образом, трехкомпонентная конденсация хинальдин-5амина, ароматического альдегида и циклического β -дикетона может быть использована в качестве удобного одностадийного метода синтеза широкого ряда труднодоступных метилпроизводных 1,7-фенантролина. При использовании димедона в молекулу фенантролина вводится *гем*-диметильная группа, являющаяся атрибутом многих биологически активных соединений. Однако наибольший интерес в структуре 1,7-фенантролина представляет метильная группа хинальдинового фрагмента, присутствующая в молекулах продуктов конденсации и обладающая высоким синтетическим потенциалом для получения новых веществ с практически полезными свойствами.

Более детально материалы подглавы 4.5. изложены в работах [310-312].

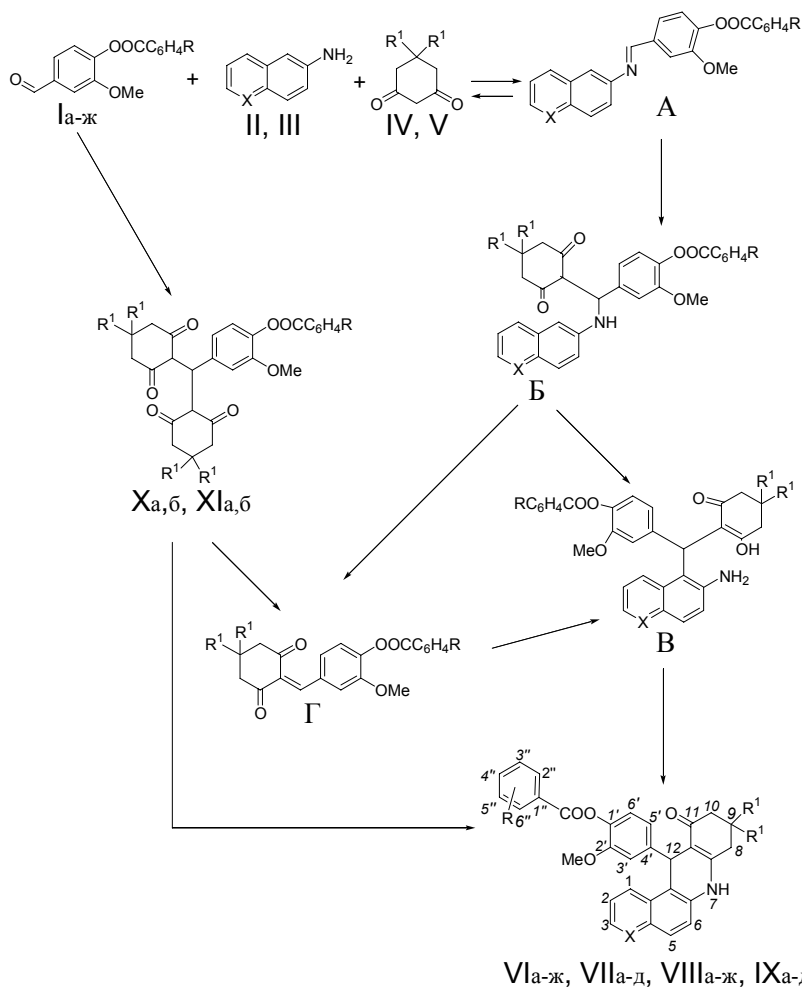
4.6. Эфиры ванилина в синтезе производных бензо[а]акридина и бензо[б][4,7]-фенантролина

Введение фрагментов растительных фенолов в молекулы конденсированных азотсодержащих гетероциклов, в частности, производных акридина и 4,7-фенантролина – аналогов природных алкалоидов, противоопухолевых препаратов, реагентов для медицинского биохимического анализа, является перспективным путем получения биологически активных соединений широкого спектра действия.

Ранее было показано [309], что взаимодействие ванилиналканоатов с 2-нафтил-, 6-хинолиламином и циклическими 1,3-дикетонами приводит к образованию производных бензо[*a*]акридина и бензо[*b*][4,7]фенантролина, содержащих в молекуле эфирные группы, обеспечивающие достаточно высокую растворимость соединений в жирах и в водно-спиртовых средах, что является важным фактором при биологическом тестировании соединений и приготовлении преформ лекарственных препаратов.

В данной главе, с целью получения новых представителей указанных классов соединений в реакции с 2-нафтил- и 6-хинолиламинами, а также циклическими β-дикетонами – 1,3-циклогександионом и димедоном, описаны сложные эфиры ванилина и ароматических карбоновых кислот (бензойной, алкил-, галоген- и нитро-бензойных кислот) – (3-метокси-4-формилфенил)аренкарбоксилаты (Iа-ж).

Конденсация эфиров (Iа-ж) с 2-нафтил- (II), 6-хинолиламином (III) и 1,3-циклогександионом (IV), димедоном (V) осуществляется при кипячении эквимольных количеств реагентов в 1-бутаноле. Вследствие высокой подвижности протонов метиленовой группы, находящейся в положении 2 молекулы 1,3-дикетонов (IV, V), реакция протекает в отсутствие катализатора, что позволяет, несмотря на относительно высокую температуру процесса предотвратить гидролиз и декарбоксилирование сложноэфирной группы в молекуле формилбензоатов (Iа-ж), вступающих в конденсацию по альдегидной группе. В результате с выходом 65-89 % образуются индивидуальные 2-метокси-4-{11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*]акридин-12-ил}- и 2-метокси-4-{11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*b*][4,7]фенантролин-12-ил}фениловые эфиры бензойных кислот (VIа-ж, VIIа-д) и их 9-диметильные производные (VIIIа-ж, IXа-д).



X=CH (II, VIa-ж, VIIIa-ж); N (III, VIIa-д, IXa-д); R=H (Ia, VIa, VIIa, VIIIa, IXa, Xa, XIa), 2-Cl (Iб, VIб, VIIб, VIIIб, IXб, Xб, XIб), 4-Cl (Iв, VIв, VIIв, VIIIв, IXв), 4-Br (Iг, VIг, VIIг, VIIIг, IXг), 4-NO₂ (Iд, VIд, VIIд, VIIIд, IXд), 4-Me (Iе, VIе, VIIIе), 2,4-Cl₂ (Iж, VIж, VIIIж); R¹= H (III, VIa-ж, VIIa-д, Xa,б); Me (IV, VIIIa-ж, IXa-д, XIa,б).

Порядок смешения компонентов реакционной смеси, при котором вначале к нагретому раствору амина (II, III) в 1-бутаноле добавляется альдегидная составляющая – ванилиновый эфир (I), предполагает первоначальное образование азометина А, конденсация которого с третьим компонентом – 1,3-дикетоном (IV, V) осуществляется по аналогии с данными работы [6] с перегруппировкой

промежуточного аминодикетона **Б** путем миграции 2-(ароилоксифенил)метил-1,3-циклогександионного фрагмента в положение 1 нафталинового или положение 5 хинолинового ядра и образованием енаминогидроксикетона **В**, циклизующегося в систему соответственно бензо[*a*]акридина и бензо[*b*][4,7]фенантролина. Следует отметить, что в процессе реакции азометина **А** с 1,3-дикетоном (IV, V) образование интермедиата **В** возможно также в результате гидраминного расщепления аминодикетона **Б** на 2-нафтил-, 6-хинолиламин и 2-арилметил-1,3-циклогександион **Г**, который далее присоединяется к амину (II, III) по атому углерода (в положение 1 нафталинового или положение 5 хинолинового ядра).

Поскольку образование азометинов является обратимым, в реакционной смеси могут одновременно присутствовать все три компонента – альдегид [ванилиновый эфир (I)], амины (II, III) и β-дикетоны (IV, V). При этом 2-арилметил-1,3-циклогександион **Г** может образовываться непосредственно из эфира и 1,3-дикетона и далее взаимодействовать с амином по вышеописанному механизму. Чтобы проверить это предположение мы провели взаимодействие ванилиновых эфиров (Ia,б) с 1,3-дикетонами (IV, V) в условиях трехкомпонентной конденсации, однако, несмотря на использование в реакции эквимольных количеств реагентов вместо предполагаемых 2-арилметил-1,3-циклогександионов **Г** нами были получены 4-[бис-(2,6-диоксоциклогексил)метил]-2-метоксифенилбензоаты (Ха,б, XIa,б), образование которых, тем не менее, не явилось неожиданным, т.к. известно [7,8], что 1,3-циклогександион и димедон применяются для количественного определения и качественной идентификации альдегидов в виде бис-дикетонов. При кипячении в этаноле двукратного избытка дионов (IV, V) с эфирами (Ia, б) бензоаты (Ха,б, XIa,б) получают с выходом 68-80 % и при нагревании с 2-нафтил-, 6-хинолиламином в бутиловом спирте образуют целевые эфиры (VIa,б, VIIa,б) и (VIIa,б, IXa,б), очевидно, в результате гидролитического расщепления тетронов (Ха,б, XIa,б) на дикетоны (IV, V) и арилметилциклогександионы **Г** и взаимодействия последних *in situ* с аминами (II, III) по приведенной схеме.

Строение соединений (VIa-ж, VIIa-д, VIIa-ж, IXa-д) установлено на основании данных ИК, ЯМР и масс-спектров. В их ИК спектрах имеются характеристические полосы валентных и деформационных колебаний связи NH при 3320-3290 и 1660-1645 см⁻¹ соответственно. Валентные колебания кетонной группы, сопряженной с фрагментом енамина, проявляются при 1620-1610 см⁻¹. Карбонил сложноэфирной группы дает интенсивное поглощение в области 1635-1630 см⁻¹. Смещение этой полосы в область низких частот, очевидно, связано с образованием межмолекулярных водородных связей при участии сложноэфирной группы, аминогруппы и енолизующейся кетонной карбонильной группы. Присутствующие в молекулах соединений (VIa-ж, VIIa-д, VIIa-ж, IXa-д) фрагменты C-O-C дают полосы в области 1235-1210 см⁻¹. Валентные циклоалифатические связи проявляются при 2955-2830 см⁻¹, связей

ароматических колец — при 3140-3030 см⁻¹. В спектрах соединений (VIд, VIIд, VIIIд, IXд) присутствуют интенсивные полосы при 1545-1530 и 1360-1355 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям нитрогруппы.

Спектры ЯМР¹H соединений (VIа-ж, VIIа-д, VIIIа-ж, IXа-д) по положению и мультиплетности сигналов протонов бензоакридинового и бензофенантролинового скелета, а также сигнала протонов метоксигруппы и сигналов ароматических протонов ванилинового фрагмента идентичны ранее приведенным спектрам ванилиналканоатов [4,5]. Положение сигналов ароматических протонов радикала R определяется анизотропным влиянием заместителей в фенильном ядре. В спектрах производных димедона (VIIIа-ж, IXа-д) протоны метильных групп проявляются в виде синглетов при 0.97-1.16 м.д. В спектрах эфиров (VIа, VIIа) присутствует синглет протонов метильной группы при 2.40-2.48 м.д.

В масс-спектрах эфиров (VIа-ж, VIIа-д, VIIIа-ж, IXа-д) имеются пики молекулярных ионов [M]⁺ (I_{отн.} 16-24%). Наиболее интенсивным (100%) в спектрах является пик иона [M-MeO-RCOOC₆H₃]⁺ [m/z 248 для соединений (VIа-ж), 249 для эфиров (VIIа-д), 276 и 277 соответственно для производных димедона (VIIIа-ж) и (IXа-д)]. В спектрах эфиров (VIа-ж, VIIIа-ж) присутствует пик иона m/z 192 (I_{отн.} 13-36%), в спектрах эфиров (VIIа-д, IXа-д) - m/z 193 (I_{отн.} 18-39%), соответствующий элиминированию от иона [M-MeO-RCOOC₆H₃]⁺ фрагмента CH₂CH₂CO для соединений (VIа-ж, VIIа-д) и (CH₃)₂CHCH₂CO для производных (VIIIа-ж, IXа-д).

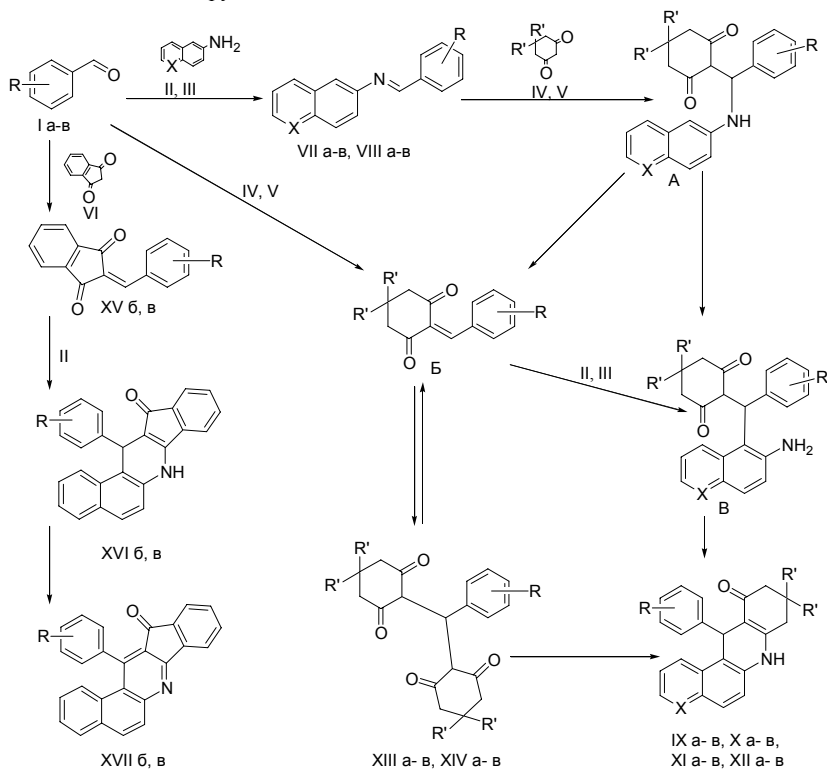
Более подробно материалы подглавы 4.6. изложены в работах [313, 314].

4.7. Конденсация фторзамещенных бензальдегидов с аминами и циклическими 1,3-дикетонами

Трехкомпонентная конденсация альдегидов с ароматическими (гетероароматическими) аминами и СН-кислотами различных классов в последнее время приобретает все большее значение как эффективный метод синтеза конденсированных азотсодержащих гетероциклов [309]. Особого внимания заслуживают реакции фторзамещенных бензальдегидов с ариламинами и циклическими β-дикетонами, открывающие путь к получению азагетероциклов, содержащих в молекуле частично гидрированное хинолиновое ядро, оксо-группу и атом фтора, что позволяет отнести эти соединения к аналогам антибиотиков фторхинолонового ряда, пестицидов, веществ с противоопухолевой, бактерицидной и антиферментной активностью.

Изучена трехкомпонентная конденсация *орто*-, *пара*-фторбензальдегидов (Iа,б), *пара*-(2-фторбензилокси)бензальдегида (Iв) с 2-нафтил-, 6-хинолиламином (II, III) и β-дикетонами - 1,3-циклогександионом (IV), димедоном (V), 1,3-индандионом (VI).

Конденсацию альдегидов (Iа,б,в), аминов (II, III) и дикетонов (IV, V) осуществляли при нагревании смеси эквимольных количеств реагентов в *n*-бутиловом спирте в отсутствие катализатора. Процесс формирования структуры конденсированного гетероцикла, включающий каскад превращений, может протекать по нескольким направлениям. Во-первых, альдегид (Iа,б,в) может первоначально конденсироваться с ариламином (II, III) с образованием азометина (VIIа-в, VIIIа-в), который далее присоединяет дион (IV, V), образуя аминокетон **A**. Последний в спиртовой среде подвергается гидраминному расщеплению на амин и 2-арилметил-1,3-циклогександион **Б**, который, имея двойную связь, активированную за счет сопряжения с двумя соседними карбонильными группами, взаимодействует с ароматическим ядром амина (II, III) по атому углерода с наибольшей электронной плотностью, находящемуся в α -положении к аминогруппе, давая аминокетон **B**.



X = CH (II, VIIа-в, IXа-в, XIа-в), N (III, VIIIа-в, Xа-в, XIIа-в);

I, VII-XVII: R = 2-F (а), 4-F (б), 4-OCH₂(2-FC₆H₄) (в);

R' = H (IV, IXа-в, Xа-в, XIIIа-в), Me (V, XIа-в, XIIа-в, XIVа-в)

Дегидроциклизация интермедиата **В** приводит к селективному образованию 12-[2-(4-)фторфенил- или 4-(2-фторбензилокси)фенил]-8,9,10,12-тетрагидро-7*H*-бензо[*a*]акридин-11-она (IXа-в), 12-[2- (4-)фторфенил- или 4-(2-фторбензилокси)фенил]-8,9,10,12-тетрагидро-7*H*-бензо[*b*][4,7]фе-нантролин-11-она (Ха-в) и их 9-диметильных производных (XIа-в, XIIа-в) с выходом 68-84 %.

Следует указать, что превращение аминокетона **А** в аминокетон **В** по аналогии с данными работы [10] можно рассматривать как перегруппировку интермедиата **А**, протекающую по типу перегруппировки Гофмана-Марциуса (миграция *N*-алкильных заместителей алкиланилинов в ароматическое ядро [11]).

Азометины (VIIа-в, VIIIа-в) [соединения (VIIв, VIIIв) ранее не описанные в литературе] синтезированы нами конденсацией альдегидов (Iа-в) с аминами (II, III) при кипячении в этаноле в отсутствие катализатора. При взаимодействии с дикетонами (IV, V) в вышеприведенных условиях трехкомпонентной конденсации азометины (VIIа-в, VIIIа-в) гладко образуют целевые бензоакридоны и 4,7-фенантролины (IXа-в-XIIа-в).

В трехкомпонентной смеси реагентов (альдегид + амин + дикетон) 2-арилметил-1,3-циклогександион **Б** может непосредственно образовываться из альдегида (Iа-в) и диона (IV, V) и далее взаимодействовать с амином (II, III) по вышеописанному механизму. При попытке получения ендионов **Б** путем нагревания эквимольной смеси альдегида (Iа-в) с дикетонами (IV, V) с целью последующего введения в реакцию с аминами (II, III) были выделены бис-дикарбонильные производные (XIIIа-в, XIVа-в), образование которых согласуется с данными работы [1]. При кипячении с аминами (II, III) в растворе *n*-бутилового спирта бис-дикетоны (XIIIа-в, XIVа-в) дают аза- и диазафенантроны (IXа-в, Ха-в, XIа-в, XIIа-в). Очевидно, бис-аддукт отщепляет молекулу диона (IV, V), выделяя 2-арилидендион **Б**, который далее, реагируя с амином (II, III) через стадию образования аминокетона **В**, дает аннелированный продукт реакции (IXа-в, Ха-в, XIа-в, XIIа-в). Исходя из этого, вторым возможным направлением трехкомпонентной конденсации может быть первоначальное взаимодействие альдегида (Iа-в) с дикетоном (IV, V) и участие арилметилдиона **Б** в последующей стадии присоединения к амину (II, III) *in situ*.

При осуществлении конденсации альдегидов (Iб,в) с амином (II) и 1,3-индандионом (VI) в *n*-бутаноле в отсутствие катализатора мы установили, что до начала образования целевых продуктов ряда бензоинденохинолина в реакционной среде присутствуют аналоги гипотетического интермедиата **Б** - 2-[4-фторфенил- или 4-(2-фторбензилокси)фенил]метил-1,3-индандионы (XVб,в). В индивидуальном виде эти соединения получают кипячением раствора эквимольных количеств альдегида (Iб,в) и диона (VI) в этаноле и при взаимодействии с амином (II) в условиях трехкомпонентной конденсации дают 13-[4-фторфенил- или 4-(2-фторбензилокси)фенил]-7,13-дигидро-12*H*-бензо[*l*]индено[1,2-*b*]хинолин-12-оны (XVIб,в). Процесс синтеза

инденохинолинов (XVIб,в), очевидно, протекает через стадию присоединения арилметиленидона (XV б,в) к амину (II) по электрононасыщенному α -положению нафталинового ядра и циклизации промежуточного аминодикетона, аналогичного интермедиату В. Дигидросоединения (XVIб,в) дегидрируется при кипячении в нитробензоле в 13-[4-фторфенил- или 4-(2-фтор-бензилокси)фенил]-12Н-бензо[*l*]индено[1,2-*b*]хинолин-12-оны (XVIIб,в).

В ИК спектрах соединений (IXа-в-XIIа-в, XVIб,в) имеются характеристические полосы валентных и деформационных колебаний группы NH дигидропиридинового ядра при 3330-3260 и 1635-1630 см^{-1} . Валентные колебания карбонильной группы, сопряженной с фрагментом енамина, проявляются при 1655-1605 см^{-1} . Присутствуют полосы валентных колебаний циклоалифатических связей СН в области 2955-2870 см^{-1} и связей СН ароматических колец при 3060-3030 см^{-1} . В спектрах продуктов окисления (XVIIб,в) полоса валентных колебаний карбонильной группы находится при 1665 см^{-1} , полосы колебаний группы NH отсутствуют. Спектры соединений (IXв-XIIв, XVIв, XVIIв) содержат полосу в области 1240-1230 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям связи С-О-С бензоксифенильного заместителя.

В масс-спектрах азафенантронов содержатся пики молекулярных ионов $[M]^+$, $I_{\text{отн.}}$ 29-44% для соединений (IXа-в-XIIа-в, XVIб,в) и 100 % для инденохинолинов (XVIIб,в), пики ионов $[M-C_6H_4R]^+$, $I_{\text{отн.}}$ 100 % для гидрированных производных (IXа-в-XIIа-в, XVIб,в) и 38 % для продуктов окисления (XVIIб,в) [m/z 248 для соединений (IXа-в), 249 для фенантролинов (Ха-в), 276 и 277 для диметильных производных (XIа-в, XIIа-в), 282 и 280 для инденохинолинов (XVIб,в, XVIIб,в)]. В спектрах соединений (IXа-в-XIIа-в) присутствует также достаточно интенсивный (21-28%) пик иона с m/z 192 для акридонов (IXа-в, XIа-в) и 193 для фенантролинов (Ха-в, XIIа-в), соответствующий элиминированию от иона $[M-R]^+$ фрагмента $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ для соединений (IXа-в, Ха-в) и $\text{Me}_2\text{CCH}_2\text{CO}$ для димедоновых производных (XIа-в, XIIа-в).

Ультрафиолетовые спектры поглощения соединений (IXа-в-XIIа-в, XVIб,в) имеют четко выраженную колебательную структуру. Молекулы частично гидрированных бензоакридонов (IXа-в, XIа-в) и бензофенантролинов (Ха-в, XIIа-в) содержат три независимых хромофорных фрагмента – фторфенильный заместитель, карбонильную группу и нафталиновое или хинолиновое ядро. Последние вносят основной вклад в систему π - π^* -электронных переходов. В этой связи полосы, лежащие в интервале 214-290 нм в спектрах акридонов (IXа-в, XIа-в) можно отнести к системе 2-нафтиламина (II) [УФ спектр, $\lambda_{\text{макс. нм}}$ ($I_{\text{г\epsilon}}$): 204(4.06), 246 (4.35), 280 (3.63)], а в спектрах фенантролинов (Ха-в, XIIа-в) – к системе 6-хинолиламина (III) [УФ спектр, $\lambda_{\text{макс. нм}}$ ($I_{\text{г\epsilon}}$): 206(4.08), 247 (4.35), 279 (3.59)]. Заметный bathochromный сдвиг, увеличение интенсивности полос и наблюдаемое для акридонов усиление колебательной структуры указанной области спектра вызваны, по-видимому, наложением полос

поглощения фторфенильного заместителя. Полосы поглощения в длинноволновой области спектра (330-340, 371-382 нм) обусловлены, по данным работы [1], присутствием карбонильной группы. В спектрах соединений (XVIб,в) имеет место значительный сдвиг длинноволнового максимума поглощения (476-480 нм) в область видимых длин волн, обусловленный, очевидно, наличием аннелированного инденонового ядра в структуре азафенантрена. В УФ спектрах продуктов дегидрирования (XVIIб,в) появляется высокоинтенсивная полоса при 295-314 нм и менее интенсивная полоса с колебательной структурой при 223-255 нм. Наличие этих полос (β - и ρ -полосы по Клару) делает спектр соединений (XVIIб,в) сходным со спектрами 1,3-диарилбензо[*l*]хинолинов [12]. Наблюдаемое в спектрах соединений (XVIIб,в) усиление интенсивности указанных полос связано, по-видимому, с сопряжением бензо[*l*]хинолинового ядра с системой инденона. Присутствующая в спектрах инденохинолинов (XVIIб,в) длинноволновая полоса при 384-386 нм соответствует α -полосе в спектрах бензохинолинов [12], но bathochromно смещена по сравнению с ней.

Спектры ЯМР ^1H соединений (IXа-в-XIIа-в) по положению и мультиплетности сигналов ароматических и циклоалифатических протонов, протонов группы NH идентичны ранее приведенным спектрам акридонов и 4,7-фенантролинов [1,2,4]. В спектрах ЯМР ^1H инденопроизводных (XVIб,в, XVIIб,в) сигналы ароматических протонов находятся в области 6.81-8.22 м.д. Имеющиеся в спектре дигидросоединений (XVIб,в) сигналы при 9.70-9.84 и 5.72-5.84 м.д, относящиеся соответственно к протонам группы NH и H^{13} дигидропиридинового ядра, в спектре продуктов окисления (XVIIб,в) отсутствуют, что свидетельствует о факте ароматизации азафенантренового цикла.

Более подробно материалы подглавы 4.7. изложены в работах [315, 316].

4.8. 6-Спироциклооктилтетрагидропиран-2,4-дион в синтезе бензо[*l*]пирано [3,4-*b*]хинолинов и пирано[4,3-*b*][4,7]фенантролинов

Высокая и разнообразная биологическая активность производных бензо[*l*]хинолина и 4,7-фенантролина [309] обуславливает перспективность поиска новых синтонов для получения ранее неизвестных соединений указанных классов.

С целью введения конденсированного кислородсодержащего ядра и спироциклоалканового заместителя в структуру азагетероцикла в настоящей работе нами впервые изучено взаимодействие 6-спироциклооктилтетрагидропиран-2,4-диона (I) с 2-нафтил- или 6-хинолиламином (IIа,б) и замещенными бензальдегидами (IIIа-д).

Спироциклический пирандион (I) можно рассматривать как гетероциклический аналог замещенного 1,3-циклогександиона, однако в отличие от последнего в молекуле диона (I) кетонная и лактонная карбонильные группы енолизующегося β-дикарбонильного фрагмента химически неэквивалентны.

Конденсацию пирандиона (I) с амином (IIa,б) и альдегидом (IIIa-д) осуществляли при кипячении раствора эквимольных количеств реагентов в этаноле или 1-бутаноле в отсутствие катализатора. В результате реакции с выходом 67-87% получены индивидуальные производные бензо[f]пирано[3,4-*b*]хинолина (IVa,б) и пирано[4,3-*b*][4,7]фенантролина (IVв-д).

Трехкомпонентная конденсация циклического кетолактона (I), ариламина (II) и альдегида (III) теоретически может осуществляться по нескольким направлениям с образованием тех или иных изомерных продуктов реакции. В случае циклических монокетонов реакция протекает через стадию взаимодействия аминов с альдегидами с выделением азометинов, конденсирующихся затем с циклоалканом в производные азафенантрена [11,12] по хорошо изученному механизму реакции СН-кислот с основаниями Шиффа [1]. При таком ходе реакции кетолактона (I) с 2-нафтил-, 6-хинолиламином (IIa,б) и ариальдегидами (III) получались бы производные бензо[f]пирано[3,4-*c*]хинолина или пирано[3,4-*a*][4,7]фенантролина (A).

Факт образования бензо[f]пирано[3,4-*b*]хинолинов и пирано[4,3-*b*][4,7]фенантролинов свидетельствует о том, что реакция протекает по другому направлению. Мы полагаем, что первоначально спироциклический пирандион (I) реагирует с амином (II) или ариальдегидом (III) с образованием соответственно енамина (Б) или енола (В). Взаимодействие интермедиатов (Б) и (В) с третьим компонентом (III или II) приводит к образованию одного и того же промежуточного енаминокетона (Г), а дегидратация последнего – к соединениям (IV а-д). Образование аналогичных продуктов реакции – производных бензо[f]хинолина имело место при взаимодействии 2-нафтиламина с димедоном (карбоциклическим аналогом пирандиона) и ароматическими альдегидами [13].

В случае *n*-бромбензальдегида (IIIв) наряду с целевым 4,7-фенантролином (IVв) был выделен в минорном количестве *n*-бромфенилметиленискетолактон (V) . С препаративным выходом соединение (V) было получено из спироциклического пирандиона (I) и альдегида (IIIв) в приведенных условиях конденсации и при нагревании с 6-хинолиламином (IIб) превращено в пиранофенантролин (IVв). Очевидно, интермедиат (Д) отщепляет молекулу пирандиона и превращается в енаминокетон (Г), дегидратация которого приводит к соединению (IVв).

Поскольку лактонная карбонильная группа в молекуле пирандиона (I) менее склонна к енолизации, чем кетонная [14,15], приведенные реакции осуществляются при участии последней. В результате в структуре образующегося полицикла (IVa-д) сохраняется лактонная карбонильная группа.

Строение соединений (IVa-д) доказано с помощью методов ЯМР, ИК, УФ спектроскопии, масс-спектрометрии.

Спектры ЯМР¹H пиранопроизводных (IVa-д) по положению и мультиплетности сигналов бензопиранохинолинового и пиранофенантролинового скелета идентичны ранее приведенным спектрам аннелированных производных бензо[*f*]хинолина и 4,7-фенантролина. Spiroциклооктановое ядро дает 14-и протонный мультиплет в области 1.30-2.05 м.д. Заместитель R практически не влияет на величину химических сдвигов протонов азафенантролинового скелета, лишь для 2,4-диметоксифенилзамещенного 4,7-фенантролина (IVг) наблюдается слабый сдвиг сигнала протона H¹, что является подтверждением строения соединений (IVa-д). Объемистая метокси группа, находясь в *орто*-положении фенильного ядра, по-видимому, изменяет пространственное расположение последнего, уменьшая его экранирующее влияние на протон H¹ фенантролинового скелета. Этого явления не наблюдалось бы в случае альтернативной структуры (A), в которой протон H¹ удален от арильного заместителя.

свидетельствующий о параллельно протекающем процессе элиминирования спироциклооктанового фрагмента C_8H_{14} из молекулярного иона. Достаточно интенсивный (28-50%) пик иона m/z 220 для бензохинолинов (IVa,б) и m/z 221 для фенантролинов (IVв-д) соответствует иону $[M-C_6H_{4(3)}R-C_8H_{14}O]^+$, а пик иона m/z 192 [соединения (IVa,б)] и m/z 193 [соединения (IVв-д)] (I 34-53%) – последующему отщеплению карбонильной группы из иона m/z 220(221). В случае соединений (IVa,г-д) фрагментный ион $[M-C_6H_{4(3)}R]^+$ стабилизируется присоединением водорода и образованием ионов соответственно фенола (m/z 94, I 10%), мета- и орто-диметоксibenзола (m/z 138, I 34-50%). Такой характер фрагментации подтверждает структуру соединений (IVa-д), в частности, присутствие пика m/z 192 (193) указывает на наличие в молекуле полицикла лактонной карбонильной группы, так как лишь в этом случае метиленовая группа пиранового кольца, сохраняющаяся в структуре указанного иона, непосредственно связана с аза(диаза)фенантреновым скелетом.

Спектры поглощения спироциклических производных бензопиранохинолина и 4,7-фенантролина (IVa-д) лежат в ультрафиолетовой области и имеет четко выраженную колебательную структуру. Молекулы соединений (IVa-д) имеют три независимых хромоформных фрагмента: нафталиновое (хинолиновое) ядро, арильный заместитель и карбонильную группу. Поскольку нафталиновое (хинолиновое) ядро вносит основной вклад в систему $\pi-\pi^*$ - электронных переходов, первые три полосы в спектрах соединений (IVa-д) можно отнести к системе 2-нафтил-(6-хинолил)аминa [УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($I_{\text{гг}}$): 206-208 (4.08-4.11), 247-249 (4.35-4.39), 279-283 (3.59-3.64)]. Заметный bathochromный сдвиг и усиление интенсивности первой и третьей полос в спектрах пиранопроизводных (IVa-д) обусловлены, по-видимому, наложением полос поглощения ароматического заместителя $C_6H_{4(3)}R$. Полосы поглощения в длинноволновой области спектра обусловлены присутствием карбонильной группы.

Таким образом, трехкомпонентная конденсация 6-спироциклооктилтетрагидропиран-2,4-диона, 2-нафтил-(6-хинолил)аминa и ароматического альдегида может быть использована в качестве удобного одностадийного метода получения труднодоступных полиядерных N,O-гетероциклов, содержащих в молекуле аннелированные аза(диаза)фенантренное и пирановое ядра, спироциклооктановый и арильный заместители.

Более подробно материалы подглавы 4.8. изложены в работе [317].

4.9. Фендион и анизилгидрорезорцин в синтезе производных 1,7-фенантролина

Применение циклических β -дикетонов для получения конденсированных азотсодержащих гетероциклов широко известно [309].

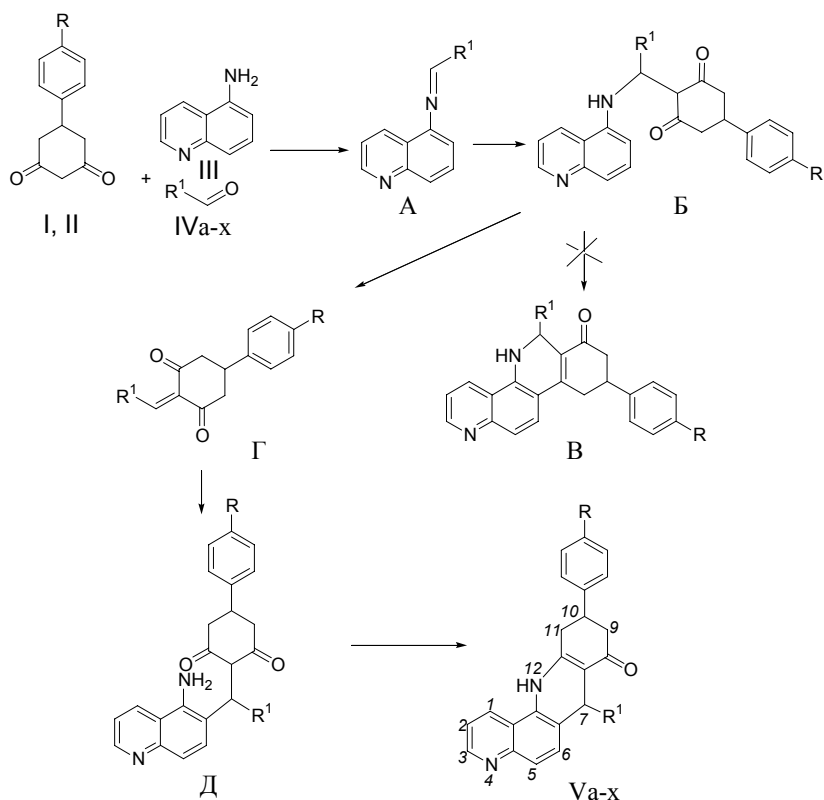
С целью получения новых аннелированных производных диазафенантрена, молекулы которых содержат асимметрический центр, изучена трехкомпонентная конденсация фендиона (I) и анизилгидрорезорцина (II) с 5-хинолиламином (III) и ароматическими (гетероароматическими), циклогексеновым альдегидами (IVa-x).

Конденсацию осуществляли при нагревании смеси эквимольных количеств реагентов в *n*-бутиловом спирте в отсутствие катализатора.

Реакция протекает через стадию образования азометина **A** и его взаимодействия по связи $C=N$ с CH -кислотной функцией карбонильного соединения. Образующийся в результате аминокетон **B** может циклизироваться в систему 1,2,5,6-тетрагидро-4*H*-бензо[с][1,7]фенантролин-8-она **B**. Однако на основании данных спектральных исследований установлено, что продуктами реакции являются 7-арил(гетерил, циклогексенил)-10-фенил- или (*пара*-метоксифенил)-7,10,11,12-тетрагидро-9*H*-бензо[б][1,7]фенантролин-8-оны (Va-x). Очевидно, интермедиат **B** отщепляет ароматический амин (III) и генерирует α,β -непредельный дикетон **Г**, в котором двойная связь сильно активирована за счет сопряжения с двумя карбонильными группами. Кетон **Г** далее взаимодействует с ароматическим ядром молекулы 5-хинолиламина (III) с образованием аминокетона **Д**, циклизующегося в производное бензо[б][1,7]фенантролин-8-она (Va-x).

По такому же направлению протекает конденсация изомерного 6-хинолиламина, 1- и 2-нафтиламина (карбоциклических аналогов 5- и 6-аминохинолина) с арилальдегидами и циклическими 1,3-дикетонами, при этом участие азометинов в процессе образования азатетероциклов считается доказанным. Поэтому так же, как и в случае ранее изученных аналогов, трансформацию интермедиата **B** (аддукта азометина и циклического 1,3-дикетона) в аминокетон **Д** можно рассматривать как перегруппировку, протекающую путем миграции 2-арилметил-1,3-циклогексан-дионового фрагмента в электрононасыщенное α -положение аминного ядра.

Следует отметить, что соединения типа **B**, как правило, образующиеся при взаимодействии ариламинов с альдегидами и циклическими монокетонами в присутствии кислотного катализатора, при конденсации дикетонов (I, II) с амином (III) и альдегидами (IVa-x) не были получены даже в виде примеси к продуктам бензо[б]аннелирования (Va-я).



R = H (I, Va-p), 4-OMe (II, Vc-x);

IV, V: R' = 3-HOC₆H₄ (a), 3,4-OCH₂OC₆H₃ (б), 4-EtOC₆H₄ (в), 4-PrOC₆H₄ (г), 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂ (д), 2,3-Cl₂C₆H₃ (е), 2-BrC₆H₄ (ж), 2-JC₆H₄ (з), 2-CF₃C₆H₄ (и), 4-*i*-PrC₆H₄ (к), 4-PhC₆H₄ (л), 4-MeC₆H₄ (м), 4-PhCH₂OC₆H₄ (н), циклогексен-4-ил (о), 4-MeSC₆H₄ (п), 2-(3-метил)тиенил (р), 4-FC₆H₄ (с), 2-MeOC₆H₄ (т), 2,4-(MeO)₂C₆H₃ (у), 3-MeO,4-HOC₆H₃ (ф), 3-пиридил (х).

Заместитель R' в молекуле альдегида оказывает некоторое влияние на выход целевых продуктов реакции (IVa-x). Бензальдегиды (IVa-д,п,ф), содержащие в *мета*- и *пара*-положении метоксикарбонильную, тиаалкильную, гидрокси- и алкокси группы, активирующие молекулу альдегида за счет *-I*- или *-I*- и *+M*-эффекта, дают высокий выход (68-79 %) продуктов реакции (Va-д,п,ф). Несколько меньший выход (49-60 %) фенантролинов (IVp,т,у) наблюдается для *орто*-метоксизамещенных бензальдегидов (IVт,у) и 3-метил-2-тиофенового альдегида (IVp), по-видимому, из-за стерического влияния *орто*-заместителя. По этой же причине происходит снижение выхода (48-59 %) продуктов реакции (Ve-

и) в случае *орто*-галоген(или трифторметил) замещенных бензальдегидов (IVe-и), находящееся в четкой зависимости от размера замещающих атомов (или группы) $Cl > Br > I > CF_3$. Достаточно высокий выход (70 %) фенантролина (Vx) дает пиридиновый альдегид (IVx). В данном случае усиление поляризации и реакционной способности связи $C=O$ в молекуле альдегида осуществляется за счет $-I$ -эффекта атома азота пиридинового ядра. Снижение выхода (43 %) продукта циклогексенильного производного (Vo) обусловлено, по-видимому, побочным процессом полимеризации исходного альдегида (IVo) и образованием побочных смолообразных продуктов.

Синтезированные производные бензо[*b*][1,7]фенантролинона (Va-x) — высокоплавкие кристаллические вещества белого или светло-желтого цвета. В их ИК спектрах присутствуют сильные полосы при 1695-1585 и 1520-1515 cm^{-1} , которые следует отнести к винилоговому амидному фрагменту (1580, 1520 cm^{-1}) [309]. Интенсивные полосы при 3420 и 1610 cm^{-1} относятся соответственно к валентным и деформационным колебаниям вторичной аминогруппы. Валентные колебания алкильных групп и циклоалифатических связей CH проявляются в области 2960-2840 cm^{-1} , связей CH ароматических колец — при 3070-3040 cm^{-1} . Интенсивная полоса в области 1240-1230 cm^{-1} в спектрах соединений (V б-д, н, с-х) соответствует поглощению фрагмента $C-O-C$ простого эфира. В спектре фенантролина (IVp) присутствует интенсивная полоса валентных колебаний связи $C-S$ при 1125 cm^{-1} .

Спектры ЯМР 1H соединений (Va-x) по расположению и мультиплетности сигналов протонов бензофенантролинового скелета и арильного заместителя идентичны ранее изученным спектрам 4,7-фенантролиновых аналогов [309]. Отсутствие взаимодействия протона группы NH с протоном при атоме углерода, несущем арильный (гетерильный, циклогексенильный) заместитель R' , которое имело бы место в случае структуры **B**, содержащей 1,2-дигидропиридиновое ядро, подтверждает строение соединений (Va-x) и наличие 1,4-дигидропиридинового ядра в их молекулах. Сигналы протонов NH и H^7 проявляются в виде синглетов соответственно при 9.32-9.59 м.д. и 5.13-5.61 м.д.

Анализ алифатической части спектра показывает, что выделенные продукты реакции представляют собой смесь двух изомеров с псевдоэкваториальным и псевдоаксиальным расположением фенильного или метоксифенильного заместителя при атоме C^{10} в соотношении 2:1 соответственно.

В спектрах ЯМР 1H продуктов реакции (IVa-к) идентифицированы сигналы протонов при атоме C^{10} в виде двух мультиплетов при 3.29-3.40 и 3.41-3.49 м.д. По величине химического сдвига и полуширины сигнала более сильнополюсный сигнал отнесен к протону H^{10} с аксиальной ориентацией, а слабополюсный — к сигналу протона H^{10} с экваториальной ориентацией. Полуширина сигнала протона $C^{10}-H_a$ больше, чем таковая сигнала протона $C^{10}-H_e$, т.к. величина $KCCB\ H_a-H_a'$ (~9 Гц) значительно больше величины $KCCB\ H_a-H_e'$ и H_e-H_e' (~6 Гц).

В спектрах смеси диастереомеров вышеупомянутые протоны при атоме азота и атоме C^7 образуют по два синглета, интегральные интенсивности которых соответствуют интегральным интенсивностям сигналов при атоме C^{10} . В изомере с аксиально ориентированным фенильным или метоксифенильным ядром при атоме C^{10} протон группы NH и атом H^7 попадают в область экранирования указанных заместителей и проявляются в спектре в более сильном поле, чем в изомере с экваториально ориентированным фенилом или метоксифенилом. На основе интегральных интенсивностей сигналов протонов H^7 , H^{10} и NH в спектрах соединений (Va-x) можно сделать вывод о том, что соотношение минорного изомера к доминирующему составляет 1:4 – 1:6, в то время как в случае 4,7-фенантролиновых аналогов диастереомеры образовывались примерно в равных соотношениях [309].

Строение заместителя R' практически не влияет на величину химических сдвигов протонов фенантролинового скелета. В то же время следует отметить, что изменение положения заместителя R' в системе бензофенантролинона приводит к изменению положения сигналов некоторых протонов. Так, по сравнению со спектрами изомерных 4,7-фенантролинов [309] в спектрах соединений (Va-x) наблюдается заметный сдвиг (около 0.3 м.д.) в область сильного поля сигнала протона H^6 в результате замены группы NH в положении 7 на фрагмент CHR' , вследствие чего отсутствует анизотропное действие электроотрицательного атома азота на протон H^6 и проявляется экранирующее влияние арильного (гетерильного) заместителя. В свою очередь группа NH, находясь в молекулах соединений (Va-x) в положении 12, вызывает слабopольный сдвиг (около 0.45 м.д.) сигнала протона H^1 , при этом экранирующий эффект арильного (гетерильного) заместителя на этот протон отсутствует. Следует отметить, что если вышеописанное влияние группы NH на протон H^1 может иметь место также и в альтернативной структуре **B**, то влияние заместителя R' на химсдвиг протона H^6 подтверждает строение соединений (Va-x), поскольку оно не наблюдалось бы в случае структуры **B**, в которой протон H^1 удален от арильного заместителя.

Электронные спектры соединений (Va-x) расположены в ультрафиолетовой области и имеют четко выраженную колебательную структуру [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lgε): 203-205 (4.70-4.80), 220-223(4.55-4.62), 262-264(4.44-4.46), 294-298(3.98-4.01), 378-382(3.96-4.06)]. Молекулы бензо[*b*]фенантролинонов (IVa-к) содержат четыре независимых хромофорных фрагмента – хинолиновый цикл, сопряженную систему енона и арильные (гетерильные) заместители. Мы полагаем что присутствующие в спектрах интенсивные полосы при 203-205 и 262-264 нм относятся к системе 5-хинолиламина (II) [УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$ нм (lgε): 202(4.30), 260 (4.72), 354 (3.42)]. Наблюдаемое в спектрах фенантролинов (Va-x) увеличение интенсивности первой полосы и появление полос при 220-223 и 294-298 нм, очевидно, обусловлены влиянием арильных (гетерильных) заместителей. Полоса поглощения в длинноволновой области спектра (378-382 нм) обусловлена присутствием карбонильной группы. Заместители в фенильном ядре соединений

(Va-н,п,с-ф) практически не влияют на положение и интенсивность полос спектра. В спектрах циклогексенил- и тиенилзамещенных фенантролинов (Vo,р) наблюдается сглаживание колебательной структуры коротковолновой области спектра – для тиенильного производного (Vp) полоса при 220-223 нм проявляется в виде плеча, в спектре циклогексенильного производного (Vo) эта полоса вообще отсутствует.

В масс-спектрах бензофенантролинонов (Va-х) имеются пики молекулярных ионов $[M]^+$ ($I_{\text{отн.}}$ 15-42%). Наиболее интенсивным (100%) в спектрах является пик иона $[M-R]^+$ [m/z 325 для фенантролинов (Va-р) и 355 для соединений (Vc-х)]. В спектрах всех фенантролинов присутствует пик иона с m/z 193 ($I_{\text{отн.}}$ 14-31 %), соответствующий элиминированию от иона $[M-R]^+$ фрагмента PhCHCH_2CO для соединений (Va-р) и $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{CO}$ для метоксипроизводных (Vc-х).

Более подробно материалы подглавы 4.9. изложены в работах [318, 319].

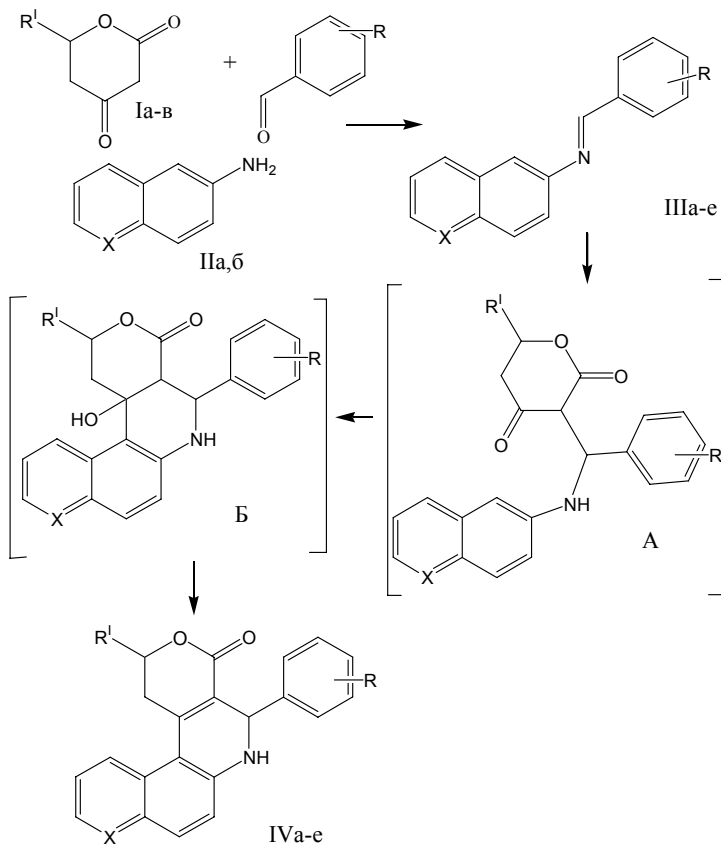
4.10. Тетрагидропиран-2,4-дионы в синтезе конденсированных гетероциклов с двумя различными гетероатомами N и O в молекуле

3,4-Дигидропиран-2,4-дионы и их тетрагидропроизводные относятся к числу полифункциональных реагентов благодаря наличию в их структуре енолизующегося β -дикарбонильного фрагмента, включающего химически неэквивалентные лактонную и кетонную карбонильные группы, а также активированных метиленовых групп. В ранее опубликованных работах [309-319] было показано, что карбоциклические аналоги пирандионов – 1,3-циклогександион, 5-метил-1,3-циклогександион, димедон, фендион при взаимодействии с 2-нафтил- или 6-хинолиламином и ароматическими альдегидами образуют аннелированные производные аза- и диазафенантрена – безо[а]фенантридины и безо[а][4,7]фенантролины. С целью получения ранее неизвестных гетероциклов, содержащих в молекуле аннелированные азафенантреновое и пирановое ядра, в настоящей работе нами впервые изучено взаимодействие тетрагидропиран-2,4-дионов с 2-нафтил-, 6-хинолиламином и ароматическими альдегидами.

Попытка введения конденсированного кислородсодержащего ядра в молекулу азафенантрена была предпринята нами ранее при осуществлении взаимодействия 2-нафтиламина с ароматическими альдегидами и кислотой Мельдрума, однако в ходе реакции происходило расщепление изопропилиденмалонатного цикла, что приводило к образованию оксопроизводных тетрагидробензо[*f*]хинолина.

В реакции с 2-нафтил-, 6-хинолиламином и ароматическими альдегидами были изучены 6-метил- (Ia), 6,6-диметил- (Iб) и 6- фенилтетрагидропиран-2,4-дион (Iв).

Конденсацию пирандионов (Ia-в) с аминами (IIa,б) и альдегидами осуществляли при кипячении раствора эквимольных количеств реагентов в алифатическом спирте (этаноле, 1-бутаноле). Трехкомпонентная конденсация циклического 1,3-дикарбонильного соединения, нафтил-, хинолиламина и ароматического альдегида теоретически может осуществляться по нескольким направлениям [309].



$X = \text{CH (IIa, IIIa,б, IVa,б), N (IIб, IIIв-е, IVв-е)},$
 $R = 4\text{-Cl (IIIa, IVa), 4-EtO (IIIб, IVб), 4-PrO (IIIв, IVв), 3,4-OCH_2O (IIIг, IVг), 2,4-Cl_2(IIIд, IVд), 3-OH (IIIе, IVе)},$
 $R^I = \text{Me (Ia, IVв-е), Me}_2 \text{(Iб, IVa), Ph (Iв, IVб)}.$

Основываясь на результатах предыдущих исследований [8-10], мы полагаем, что в случае тетрагидропирандионов наиболее вероятным

направлением является первоначальное взаимодействие аминов (IIa, б) с ароматическим альдегидом с образованием азометинов (III a-e), которые далее конденсируются с пирандионами (Ia-в) в аннелированные пирановым ядром производные аза- и диазафенантрена – 5-арил-2,2-диметил-, 5-арил-2-фенил-1,2,5,6-тетрагидро-4H-бензо[f]пирано[3,4-с]хинолин-4-оны (IVa,б) и 5-арил-2-метил-1,2,5,6-тетрагидро-4H-пирано[4,3-а]4,7-фенантролин-4-оны (IVв-е).

Азометины (IIIa-e) могут быть получены с препаративным выходом из 2-нафтил-, 6-хинолиламина и ароматических альдегидов в приведенных условиях конденсации и в последующем введены в реакцию с пирандионами.

Механизм взаимодействия оснований Шиффа с СН-кислотами, в том числе и с циклическими β-дикетонами, подробно описан нами в работах [8-10]. Вследствие высокой подвижности протонов метиленовой группы, находящейся в положении 3 молекулы пирандионов (Ia-в), взаимодействие их с азометинами осуществляется в отсутствие катализатора. Реакция протекает через промежуточные стадии образования 3-ариламинометилен-6-алкил(арил)-2,4-пирандионов (А) и продуктов их циклизации – аминогидроксилактонов (Б). Ни аминокетолактоны (А), ни аминогидроксилактоны (Б) в изучаемой конденсации выделены не были. В ходе реакции происходит быстрая трансформация интермедиата (А) в аминоспирт (Б), который стабилизируется с отщеплением воды, образуя бензопиранохинолины (IVa, б) и пиранофенантролины (IVв-е).

Строение исходного амина и ароматического альдегида практически не влияет на выход целевых продуктов реакции. Что касается пирандионов, то метил- и диметилзамещенные дикарбонильные соединения (Ia,б) дают высокий выход 4,7-фенантролинов (IVв-е) и бензо[f]хинолина (IVa), в то время как для фенилзамещенного пирандиона (Iв) наблюдается снижение выхода продукта реакции (IVб), возможно, связанное с потерями его при выделении за счет лучшей растворимости в спиртовой среде по сравнению с соединениями (IVa,в-е).

В масс-спектрах пирановых производных бензохинолина и 4,7-фенантролина (IVa-е) имеется пик молекулярного иона (M^+) (*I* 10-15%) и максимальный по интенсивности (100%) пик иона $[M-C_6H_4R]^+$ {для дихлорфенилзамещенного фенантролина (IVг) – $[M-C_6H_3R]^+$; *m/z* 278 (IVa), 326 (IVб), 265 (IVв-е). Присутствует достаточно интенсивный (22-26%) пик иона *m/z* 192 для бензопиранохинолинов (IIIa, б) и *m/z* 193 для 4,7-фенантролинов (IIIв-е), соответствующий элиминированию фрагмента $R^1C(H)-O-CO$ из иона $[M-C_6H_4(3)R]$. Наличие последнего пика вносит существенный вклад в определение строения продуктов реакции (IVa-е), в частности, в решение вопроса о том, какая из карбонильных групп пирандиона сохраняется в структуре полицикла, а какая участвует в реакции циклоконденсации. Исходя из литературных данных [309], свидетельствующих о предпочтительности енолизации пирандионов по кетонной карбонильной группе с преимущественным образованием 4-гидрокситаутомеров, мы полагаем, что циклизация аминодикарбонильного интермедиата (А) осуществляется при участии кетогруппы, в связи с чем аннелирование пиранового

ядра к системе азафенантрена происходит за счет атомов углерода, находящихся в положении 3,4, а не 2,3 пиранового цикла. В результате образуются исключительно [3,4-с]-пиранопроизводные бензо[*l*]хинолина и пирано[4,3-*a*]4,7-фенантролины. Поскольку пик m/z 192 (193) отмечался также в масс-спектрах карбоциклических аналогов, перегруппировка осколочного иона, соответствующего этому значению m/z , при электронном ударе соединений (IIIa-e) представляется маловероятной, и его образование возможно лишь в случае 3,4-аннелирования, в результате которого метиленовая группа пиранового цикла, сохраняющаяся в структуре иона m/z 192(193), непосредственно связана с аза-(диаза)фенантреновым скелетом.

В подтверждении данного положения решающую роль играют ИК спектры синтезированных соединений (IVa-e). Присутствующая в спектрах высокоинтенсивная полоса валентных колебаний карбонильной группы ($1691\text{--}1657\text{ см}^{-1}$) значительно сдвинута в область больших частот по сравнению с положением полосы кетогруппы в спектрах карбоциклических аналогов ($1630\text{--}1590\text{ см}^{-1}$). Такое сильное смещение полосы поглощения карбонильной группы свидетельствует о том, что в структуре соединений (IVa-e) сохраняется лактонная группировка. Имеющий тем не менее место сдвиг этой полосы в область меньших частот по сравнению с обычным положением карбонильной группы лактона ($1750\text{--}1735\text{ см}^{-1}$) обусловлен ее сопряжением с нафталиновым или хинолиновым ядром и образованием межмолекулярных водородных связей при участии аминогруппы, валентные колебания которой в спектрах соединений (IVa-e) находятся в области $3290\text{--}3180\text{ см}^{-1}$.

Спектры ЯМР ^1H соединений (IVa-e) в ароматической части идентичны спектрам карбоциклических аналогов. В алифатической части сигнал метиленовых протонов при атоме C^1 идентифицируется в виде двух дублетов дублетов в области 2.54-3.05 м.д. Протон при атоме C^2 в спектрах соединений (IVb-e) образует мультиплет в области 4.10-4.72 м.д. Слабополярный сдвиг этого сигнала относительно обычного положения сигналов метиновых протонов в циклических соединениях обусловлен анизотропным влиянием соседнего электроотрицательного атома кислорода. Еще большее смещение в область слабого поля (5.18-5.35 м.д.) претерпевает этот сигнал в спектре соединения (IVб), что, по-видимому, связано с заменой метильной группы у атома C^2 на фенильный радикал. Подобному воздействию соседнего атома азота и замещенного фенильного ядра подвержен метиновый протон H^5 , сигнал которого в спектрах соединений (IVa-e) находится в области 5.52-6.08 м. сигнала протона H^5 , наблюдавшееся ранее в спектрах продуктов взаимодействия 2-нафтиламина с ароматическими альдегидами и монозамещенными циклогександионами [309], обусловлено введением дополнительного асимметрического атома углерода, находящегося в положении 6 пиранового цикла, и образованием в результате реакции изомеров. По этой же причине в спектрах соединений (IVб, д) протон аминогруппы проявляется в виде двух синглетов, протоны метильной группы в

спектрах фенантролинов (IVб-е) и протон у атома C^2 в спектре бензохинолина (IVб) – в виде двух дублетов, а вышеупомянутый мультиплетный сигнал протона у атома C^2 в спектрах фенантролинов (IVв-е) состоит из двух рядом расположенных мультиплетов одинаковой формы с интегральной интенсивностью, в сумме соответствующей одному протону. д. Для диметильного производного (IVа) сигнал этого протона представляет собой синглет, в то время как в спектрах соединений (IVб-е) в указанной области обнаруживаются два синглета с отношением интегральных интенсивностей 2:3 для соединений (IVб, в) и 1:2 для фенантролинов (IVг-е).

Спектры поглощения пирановых производных бензо[*f*]хинолина и 4,7-фенантролина (табл. 3) лежат в ультрафиолетовой области и имеют четко выраженную колебательную структуру. В расположении и соотношении интенсивностей полос поглощения спектры соединений (IVа-е) обнаруживают идентичность спектрам карбоциклических аналогов. Атом кислорода, находящийся в скелете бензопиранохинолиновой и пиранофенантролиновой молекулы, заместитель в пирановом цикле (Me, Me₂, Ph) и заместитель в фенильном ядре, не сопряженном с основным хромоформным фрагментом (нафталиновым или хинолиновым ядром) не влияют на положение и интенсивность полос спектра. Вместе с тем, в случае фенантролинов (IVв-е) имеет место сглаживание колебательной структуры полос, лежащих в коротковолновой и средней области спектра, что, по-видимому, обусловлено влиянием атома азота хинолинового ядра на систему π - π^* -электронных переходов.

Более подробно материалы подглавы 4.10. изложены в работе [320].

4.11. Эфиры ванилина и жирных кислот в синтезе производных 4,7-фенантролина

Разрабатываемые новые синтетические подходы к получению конденсированных азотсодержащих гетероциклов аза- и диазафенантренового ряда- бензо[*a*]фенантридинов, бензо[*f*]хинолинов и 4,7-фенантролинов предусматривают участие широкого круга ароматических альдегидов в реакции конденсации с 2-нафтил-, 6-хинолиламином и СН-кислотами. Являясь поставщиком метоксифенольного заместителя и метинового фрагмента в структуру азаетероциклов, ванилин играет исключительную роль в синтезе биологически активных соединений указанных классов — аналогов бактерицидов, кардиопротекторов, ингибиторов ферментов, анальгетиков, алкалоидов.

Следует отметить, однако, что получаемые гетероциклы ввиду сложности их структуры и малой растворимости в органических растворителях обладают низкой реакционной способностью, вследствие чего их дальнейшая модификация

затруднена. В то же время можно предположить, что введение в молекулу гетероцикла алкилфеноксикарбонильной группы с длиной алкильного радикала от C₁ до C₁₂ приведет к изменению гидрофильно-липофильных характеристик соединения и расширению его биологических возможностей. В этой связи нами проведена этерификация гидроксильной группы исходной ванилиновой молекулы хлорангидридами алифатических кислот с целью последующего введения сложных эфиров ванилина в реакцию с ароматическими аминами и СН-кислотами в качестве синтонов целенаправленного синтеза ранее неизвестных алкилкарбонильных производных аза- и диазафенантрена.

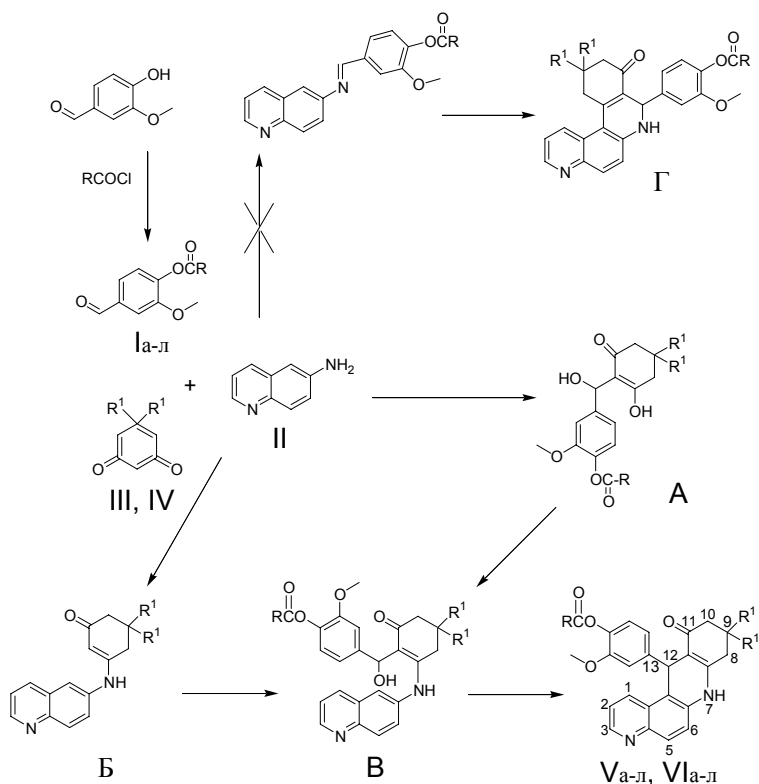
Представлены результаты исследования реакции конденсации сложных эфиров (Ia-л) ванилина и жирных кислот с 6-хинолиламином (II) и циклическими β-дикетонами — 1,3-циклогександионом (III) и 5,5-диметил-1,3-циклогександионом (димедоном) (IV). В реакцию конденсации вводились сложные эфиры карбоновых кислот (C₁- C₁₂) как линейного так и разветвленного строения, а также эфиры монохлоруксусной и 3-(4-метилфенокси)пропионовой кислоты.

Эфиры (Ia-л) получали с препаративным выходом (75-85%) из хлорангидридов кислот и ванилина при кипячении в хлористом метиле в присутствии пиридина.

Конденсацию эфиров (Ia-л) с 6-хинолиламином (II) и 1,3-циклогександионом (III), димедоном (IV) осуществляли при кипячении эквимольных количеств реагентов в 1-бутаноле в отсутствие катализатора. В результате реакции с выходом 60-92% образуются индивидуальные 2-метокси-4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[в][4,7]фенантролин-12-ил)фениловые эфиры карбоновых кислот (Va-л) и их 9-диметильные производные (VIa-л). Факт выделения продуктов бензо[в]аннелирования свидетельствует о том, что в трехкомпонентной смеси реагентов первоначально дикетон (III, IV) взаимодействует с альдегидом (Ia-л) или амином (II) с образованием соответственно енола (А) или енамина (Б). Взаимодействие интермедиатов (А) и (Б) с третьим компонентом (II или I) приводит к образованию одного и того же енаминкетозфира (В), а дегидратация последнего — к соединениям (Va-л, VIa-л). Теоретически возможный вариант протекания реакции через стадию выделения азометина, имеющий место при использовании в качестве СН-кислот циклических монокарбонильных соединений [309], в случае изучаемого нами взаимодействия ванилинкарбоксилатов (I) с 6-хинолиламином (II) и diketонами (III, IV) не реализуется, т.к. при таком течении реакции образовывались бы производные бензо[а][4,7]фенантролина (Г).

Синтезированные алкилфеноксикарбонильные производные бензо[в][4,7]фенантролина (Va-л, VIa-л) — вещества белого или светло-желтого цвета, их характеристики приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, строение алкильного радикала R, наличие атома галогена или метилфеноксильного заместителя в молекуле ванилинового эфира, а также

введение метильных групп в молекулу β -дикетона не оказывают существенного влияния на выход целевых продуктов реакции. Максимальный выход достигается для соединений (Ve, VIe) с длиной алкильного радикала C_5 . Заметное снижение выхода 4,7-фенантролинов (Vi, VIз,и) ($R = C_7H_{15}, C_{12}H_{23}$), очевидно, связано с потерями их при выделении за счет лучшей растворимости в спиртовой среде. Следует отметить, что с увеличением длины алкильного радикала и при введении метильных групп в молекулу фенантролинового эфира возрастает растворимость соединений в воде, что расширяет возможности биологического тестирования [309] и выявления веществ с широким спектром физиологической активности.



$R = \text{Me}$ (**Ia**, **Va**, **VIa**), Et (**Iб**, **Вб**, **VIб**), Pr (**Iв**, **Вв**, **VIв**), $i\text{-Pr}$ (**Iг**, **Вг**, **VIг**), Bu (**Ид**, **Вд**, **VIд**), C_5H_{11} (**Iе**, **Ве**, **VIе**), C_6H_{13} (**Иж**, **Вж**, **VIж**), C_7H_{15} (**Из**, **Вз**, **VIз**), $C_{12}H_{25}$ (**Ии**, **Ви**, **VIи**), CH_2Cl (**Ик**, **Вк**, **VIк**), $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (**Ил**, **Вл**, **VIл**);
 $R_1 = \text{H}$ (**III**, **Va-l**), Me (**IV**, **VIa-l**).

Строение соединений (**Va-l**, **VIa-l**) установлено на основании данных ИК, ЯМР и масс-спектров. В ИК спектрах фенантролинов (**Va-l**, **VIa-l**) имеются характеристические полосы валентных и деформационных колебаний группы NH

при 3310-3300 и 1655-1650 см^{-1} соответственно. Валентные колебания кетонной группы, сопряженной с фрагментом енамина, проявляются при 1615-1610 см^{-1} . Карбонил сложноэфирной группы дает интенсивное поглощение в области 1640-1630 см^{-1} . Смещение этой полосы в область низких частот, очевидно, связано с образованием межмолекулярных водородных связей при участии сложноэфирной группы, аминогруппы и енолизирующейся кетонной карбонильной группы. Присутствующие в молекулах соединений (Va-л, VIa-л) фрагменты C-O-C дают полосы в области 1240-1220 см^{-1} . Валентные колебания алкильных групп и циклоалифатических связей CH проявляется при 2960-2840 см^{-1} , связей CH ароматических колец — при 3130-3030 см^{-1} .

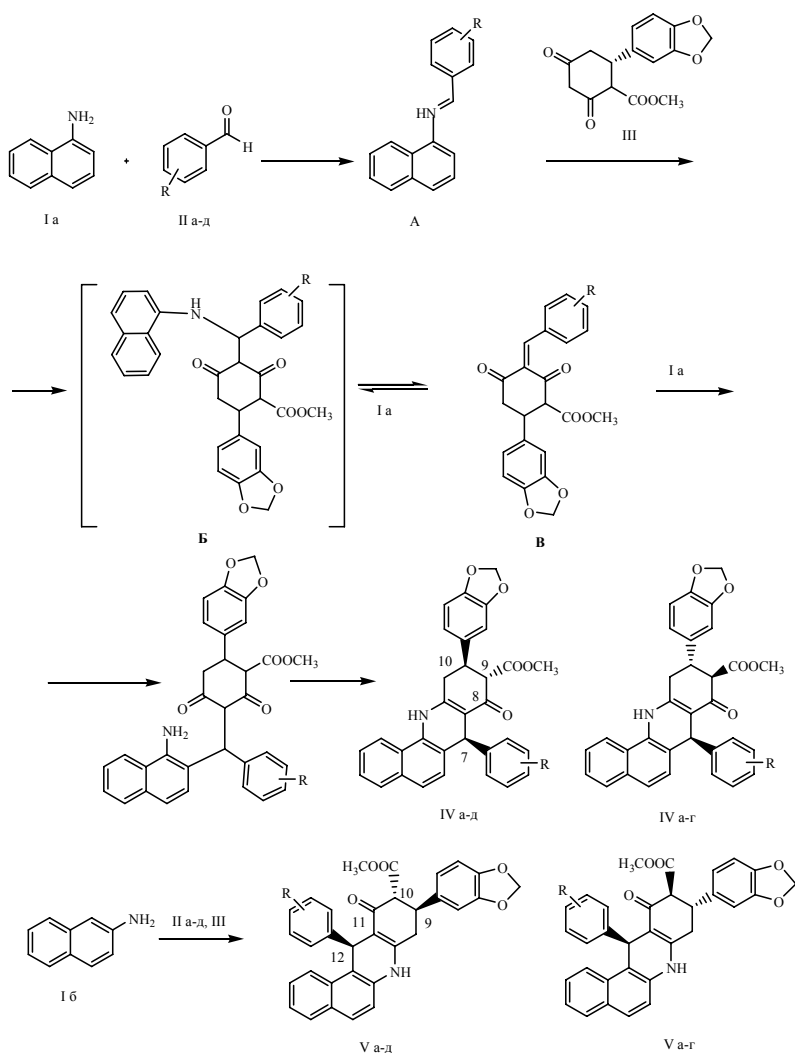
Спектры ЯМР¹H соединений (Va-л, VIa-л) (табл. 2) по положению и мультиплетности сигналов протонов бензофенантролинового скелета идентичны ранее приведенным спектрам 4,7-фенантролинов. Протоны алкил(3-метоксифенилового) эфирного фрагмента дают сигналы метильных и метиленовых [для соединений (Vг, VIг) — метиновых] групп в области 0.85-2.90 м.д. [для хлорацетатов (Vк, VIк) — 4,28 — 4,32 м.д., эфиров метилфеноксипропионовой кислоты (Vл, VIл) — 2.24-4.21 м.д.], синглет метоксигруппы при 3.69-3.74 м.д., два однопротонных дублета при 6.48-6.53 и 6.60-6.64 м.д. и синглет при 7.09-7.12 м.д., характерные для 1,3,4-тризамещенного бензольного ядра. В подтверждение строения соединений (Va-л, VIa-л) совместный анализ двумерных спектров ЯМР¹H и ¹³C (COSY, NOESY, HSQC и HMBS) показал наличие взаимодействия между протоном H⁷ при атоме азота и атомом углерода C⁸, которого не могло бы быть в альтернативной структуре (Г), а также отсутствие ожидаемого для структуры (Г) взаимодействия протона NH⁷ с атомом углерода C¹², несущим арильный заместитель, и с C¹³ самого арильного заместителя.

В масс-спектрах фенантролилфениловых эфиров (Va-л, VIa-л) имеются пики молекулярных ионов [M]⁺ (I 11-18%). Наиболее интенсивным (100%) в спектрах является пик иона [M-MeO-RCOOC₆H₃]⁺ [*m/z* 249 для эфиров (Va-л), 277 для соединений (VIa-л)]. В спектрах всех фенантролинов присутствует пик иона с *m/z* 193 (15-38%), соответствующий элиминированию от иона [M-MeO-RCOOC₆H₃]⁺ фрагмента CH₂CH₂CO для соединений (Va-л) и (CH₃)₂CHCH₂CO для диметильных производных (VIa-л).

Более подробно материалы подглавы 4.11. изложены в работе [98].

4.12. Синтез, изомерия и спектрально-люминисцентные свойства соединений ряда гексагидробензо[а]акридин- и гексагидробензо[с]акридинкарбоксилатов

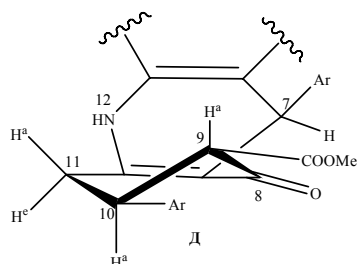
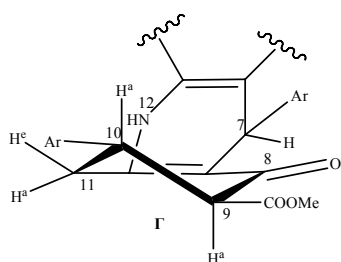
В продолжение работ [98, 309] по поиску новых люминесцентных материалов, имеющих в своей структуре кетогруппу в открытой или циклической цепи, мы осуществили синтез ранее не описанных соединений ряда гексагидробензо[а]акридин- и гексагидробензо[с]акридинкарбоксилатов. Для этого была проведена трехкомпонентная конденсация 1-(Ia) или 2-(Iб)-нафтиламина с ароматическими альдегидами(IIа-д), имеющими заместители, наличие которых в молекуле обуславливает интенсивную флуоресценцию, и 1-метил-2-бензо[1,3]диоксол-5-ил)-4,6-диоксоциклогексанкарбоксилатом (III). Нами предлагается схема механизма трехкомпонентной конденсации на основе 1-нафтиламина (Ia), аналогичная описанной в работе [4], по которой постулируется образование азометина **A**, его взаимодействие с дикетоном (III) с получением неустойчивого интермедиата **Б**, в результате гидраминного расщепления которого на арилидендион **В** и 1-нафтиламин и последующей рекомбинации происходит образование целевых продуктов реакции: *цис*-(IVа-д), *транс*-(IVа-г)- метил-10-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-7-арил-8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-9-карбоксилатов. Для трехкомпонентной конденсации 2-нафтиламина (Iб) с ароматическими альдегидами (IIа-д) и дикетоном (III) на схеме приведены только конечные продукты реакции - (*цис*-(Va-д), *транс*-(Va-г)- метил-9-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-12-арил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-10-карбоксилаты. Реакция протекает строго региоселективно. Получение исключительно региоизомеров 9-(IV) и 10-метилкарбоксилатов (V) соответствует промежуточному образованию интермедиата по стерически более доступной (не экранированной сложноэфирным заместителем) карбонильной группе дикетона (III).



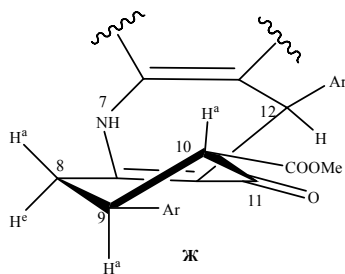
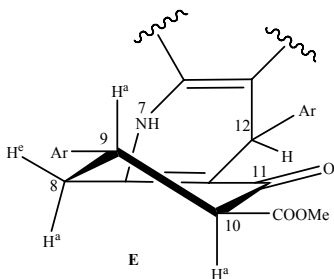
II, IV, V R = H (a), 4-OH (б), 4-NO₂ (в), 4-N(CH₃)₂ (г), 3-OCH₃, 4-OH (д).

Строение полученных соединений (IVа-д, Va-д), установлено на основании данных элементного анализа, ЯМР ¹H, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии.

Спектры ЯМР¹H показали существование метилкарбоксилатов (IV, V) в виде двух стереоизомеров (Г для соединений IVа-г и Д для IVа-д), Е (для Va-г и Ж для Va-д). В случае конденсации нафтиламинов с дикетоном и альдегидом, имеющим два заместителя (IIд), наблюдается образование только *транс*-метилкарбоксилатов Д и Ж.



Наличие аксиально-псевдоаксиального взаимодействия между протонами H^9 и H^{10} у всех синтезированных соединений свидетельствует о том, что оба стереоизомера **Г** и **Д** для карбоксилатов (IV) существуют преимущественно в виде конформации с экваториальным расположением арильного заместителя и псевдоэкваториальным расположением сложноэфирной группы. При этом в *цис*-изомере **Г** протон H^9 попадает в область экранирования фенильного кольца («под кольцом») и проявляется в более сильном поле (δ 3.04-3.14 м.д.), чем тот же протон *транс*-изомера **Д** (δ 3.30-3.44 м. д.), расположенный близко к плоскости фенильного кольца. Протон $H^{11e'}$ *цис*-изомера **Г** дезэкранирован и фенильным кольцом и сложноэфирной группой и проявляется в более слабом поле (δ 2.77-2.96 м. д.), чем аналогичный протон *транс*-изомера **Д** (δ 2.69-2.78 м. д.), который дезэкранирован лишь COOMe группой. Химические сдвиги остальных протонов отличаются мало вследствие сходного пространственного окружения.



Аналогичное пространственное соотношение наблюдается для соединений (V), вследствие чего протон $10 H^{a'}$ в изомере **Ж** проявляется в чуть более слабом поле (δ 3.96-4.00 м. д.), чем у изомера **Е** (δ 3.82-3.90 м. д.). Протоны $8H^{e'}$ проявляются у изомера **Е** при δ 2.52-2.70 м. д., у изомера **Ж** - при δ 2.58-2.75 м. д. Протоны $8H^{a'}$ в обоих изомерах выходят из плоскости кольца и их дезэкранирование незначительно (δ 2.93-3.01 м. д. у изомера **Е** и δ 3.00-3.05 м.д. у изомера **Ж**). В смеси незначительно преобладает изомер **Ж** с *транс*-расположением арильного кольца в положении 12 и метилкарбоксилатной группы. Сигнал протона H^{12} изомера **Ж** пространственно сближен с метилкарбоксилатной группой и проявляется в более слабом поле (δ 5.82-5.93 м.д.), чем для изомера **Е** (δ 5.78-5.91 м.д.). Мультиплетность сигналов протонов

при атомах C^8 , C^9 и C^{10} одинакова у обоих стереоизомеров и соответствует их существованию в форме 9,10-дизкваториальных конформеров.

В ИК спектрах метил (*цис*, *транс*)-10-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-7-арил-8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-9-карбоксилатов (IVа-д) или метил (*цис*, *транс*)-9-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-12-арил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-10-карбоксилатов (Va-д) имеются полосы валентных и деформационных колебаний группы NH при 3296-3557 и 1466-1503 cm^{-1} соответственно. Валентные колебания кетонной группы, сопряженной с фрагментом енамина проявляются при 1592-1606 cm^{-1} .

В хромато-масс спектрах гексагидробензоакридинкарбоксилатов (IVа-д, Va-д) присутствуют максимальный по интенсивности пик 426, соответствующий иону $[M-C_6H_5R]^+$ и молекулярный ион $[M]^+$ с $I_{отн.}$ 6-10%.

Электронные спектры поглощения синтезированных соединений (IVа-д, Va-д) в этаноле характеризуются набором электронно-колебательных полос в УФ диапазоне (рис. 2 и Таблица 50.), которые можно разделить на три группы. К первой группе относятся полосы в диапазоне 200 – 260 нм, характеризующиеся высоким молярным коэффициентом экстинкции ϵ (13000 - 70000 $л \cdot моль^{-1} cm^{-1}$), ко второй группе – полосы в районе 260 - 310 нм ($\epsilon = 5000$ - 38000 $л \cdot моль^{-1} cm^{-1}$) и к третьей – полосы малой интенсивности в диапазоне 320 - 450 нм ($\epsilon = 2700$ - 18000 $л \cdot моль^{-1} cm^{-1}$).

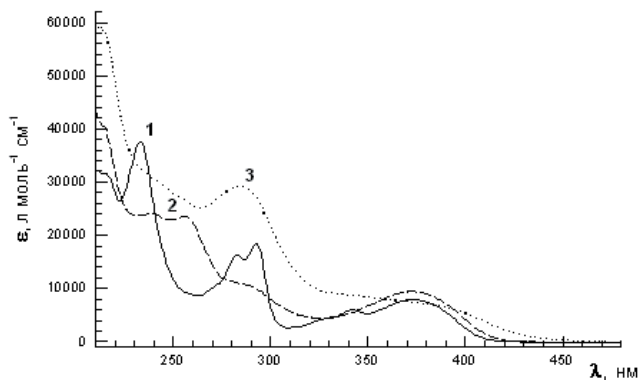


Рис. 2. Спектры поглощения (1 для соединения Va, 2 - IVг, 3 - IVв) в этаноле при 293 К.

Каждую из этих групп можно связать с электронным переходом $S_n \leftarrow S_0$ ($n = 1-3$), характеризующимся соответствующей силой осциллятора f . Величина f рассчитывается по формуле (1) [1]:

$$f = \frac{4,39 \cdot 10^{-9}}{n} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (1)$$

где n – показатель преломления растворителя, $\tilde{\nu}$ – волновое число. Из приведенных в таблице значений f для длинноволновой полосы поглощения (320-450 нм) видно, что силы осцилляторов изменяются в пределах 0.04-0.12.

Сила осциллятора длинноволнового перехода $S_I \leftarrow S_0$ примерно на порядок меньше, чем f для перехода $S_3 \leftarrow S_0$, и она пропорциональна константе скорости излучательного ($k_f^{расч.}$) перехода $S_I \rightarrow S_0$, рассчитываемой из спектров поглощения и флуоресценции [2] по формуле (2):

$$k_f^{расч.} = (2,88 \cdot 10^{-9}) \cdot n^2 \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^3}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (2)$$

Таблица 50. Спектрально-люминесцентные свойства соединений
(IVa-д, Va-д) в растворе этанола при комнатной температуре.

№	$\lambda_{\text{пол.}}^{\text{макс.}}, \text{ нм}$ (lgε; л моль ⁻¹ см ⁻¹)	f	$k_f^{\text{расч.}} \cdot 10^{-8},$ с ⁻¹	$\lambda_{\text{фл.}}^{\text{макс.}},$ нм	Φ_f	$\tau_f,$ нс	$k_f^{\text{эксп.}} \cdot 10^8,$ с ⁻¹
IVa	217 (4.6) 260 (4.4) 373 (4.1)	0.11	1.4	455	0.47	4.5	1.0
IVб	232 (4.35) 281 (4.2) 373 (3.9)	0.07	0.9	457	0.36	4.4	0.8
IVв	232 (4.5) 284 (4.0) 372 (3.9)	0.12	1.5	427	≤0.0001	-	-
IVг	232 (4.4) 292 (4.1) 373 (4.0)	0.09	1.2	450	≤0.0001	-	-
IVд	232 (4.5) 286 (4.2) 371 (4.1)	0.10	1.3	452	0.075	0.58	1.3
Va	233 (4.6) 282 (4.2) 373 (3.9)	0.08	1.0	426	0.42	4.6	0.9
Vб	232 (4.6) 292 (4.3) 371 (4.0)	0.10	1.3	432	0.38	4.0	1.0
Vв	234 (4.65) 285 (4.4) 370 (3.9)	0.10	1.2	429	≤0.0001	-	-
Vг	234 (4.3) 291 (3.95) 374 (3.6)	0.04	0.5	427	0.011	0.35	0.3

Vд	232 (4.4) 283 (4.0) 372 (3.6)	0.04	0.6	431	0.04	0.3	1.3
----	-------------------------------------	------	-----	-----	------	-----	-----

где $\tilde{\nu}_0$ - волновое число 0-0 – перехода, определяемое из пересечения спектров поглощения и флуоресценции. Из приведенных в таблице значений $k_f^{расч.}$ видно, что их изменения хорошо коррелируют с изменениями f для длинноволнового перехода $S_1 \leftarrow S_0$.

Необходимо отметить различие в спектрах поглощения соединений (IVв, г, Va) (см. рис. 1), которое заключается в уширении спектров поглощения и исчезновении электронно-колебательной структуры, при переходе от соединения (Va) к (IVв). Этот эффект объясняется переносом заряда от электронодонорной диметиламиногруппы (соединение IVг) к сопряженной системе молекулы в основном S_0 - состоянии и к электроноакцепторной нитрогруппе от сопряженной системы соединения (IVв).

Спектры флуоресценции, обусловленные излучательным переходом $S_1 \rightarrow S_0$, характеризуются широкой электронно-колебательной полосой с максимумами в диапазоне 420-460 нм (Рис. 3). Квантовые выходы Φ_f и длительности τ_f флуоресценции, приведенные в таблице, позволяют судить об излучательной эффективности исследуемых соединений. Значения излучательных констант скоростей $k_f^{экс.}$, рассчитанные из отношения экспериментально измеренных Φ_f и τ_f ($k_f^{экс.} = \Phi_f / \tau_f$), приведены в последнем столбце таблицы. Можно отметить соответствие констант скоростей $k_f^{расч.}$ и $k_f^{экс.}$ для исследованных соединений.

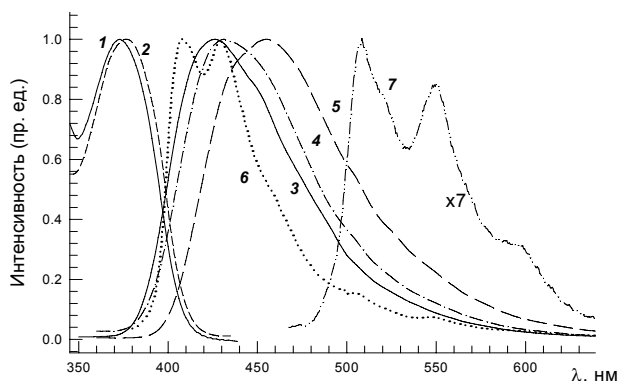


Рис. 3. Спектры поглощения (1), флуоресценции (3-6), фосфоресценции (6,7) и возбуждения флуоресценции (2) соединений (Va) (1,2,3,6,7), (Vд) (4) и (IVa) (5) в этаноле при 293 К (1-5) и 77 К (6-7).

Высокие квантовые выходы флуоресценции Φ_f соединений (IVa) (0.47), (IVб) (0.36), (Va) (0.42) и (Vб) (0.38), позволяющие судить об их высокой излучательной способности в растворах. Соединения (IVв, г, Vв) характеризуются очень малыми квантовыми выходами (≤ 0.0001) и соответственно – короткими средними длительностями флуоресценции (< 0.1 нс), что позволяет предполагать эффективные процессы тушения флуоресценции в возбужденном синглетном состоянии S_1 . Возможный процесс тушения связан с переносом зарядов между сопряженной системой молекулы в S_1 – состоянии и электронодонорной диметиламиногруппой (соединение IVг) или электроноакцепторной нитрогруппой (IVв, Vв).

У всех исследованных соединений обнаружена фосфоресценция при 77 К. На рис. 2 приведены спектры флуоресценции и фосфоресценции соединения (Va) 152 при 77 К (кривая 6) и отдельно спектр фосфоресценции (кривая 7), увеличенный в 7 раз по сравнению со спектром 6. В спектре фосфоресценции проявляется колебательная структура с максимумами при 510, 550 и 600 нм. Длительность фосфоресценции равна ~ 1 с.

Спектрально-люминесцентные исследования синтезированных соединений (IVа-д, Va-д) показали, что они обладают большими силами осцилляторов f для разрешенных электронных переходов $S_n \leftarrow S_0$ ($n = 1-3$). Высокие квантовые выходы флуоресценции для ряда исследованных соединений ($\Phi_f \sim 0.40$) позволяют предполагать их использование в качестве флуоресцирующих меток в медицине и биологии.

Более детально материалы подглавы 4.12. изложены в работе [321].

4.13. 7-(4-Алкокси-3-метокси(гидрокси)фенил)-10,11-дигидробензо[с]акридин-8(7H,9H,12H)-оны и 4-(8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-7-ил)-2-метокси(этоксифениловые эфиры карбоновых кислот

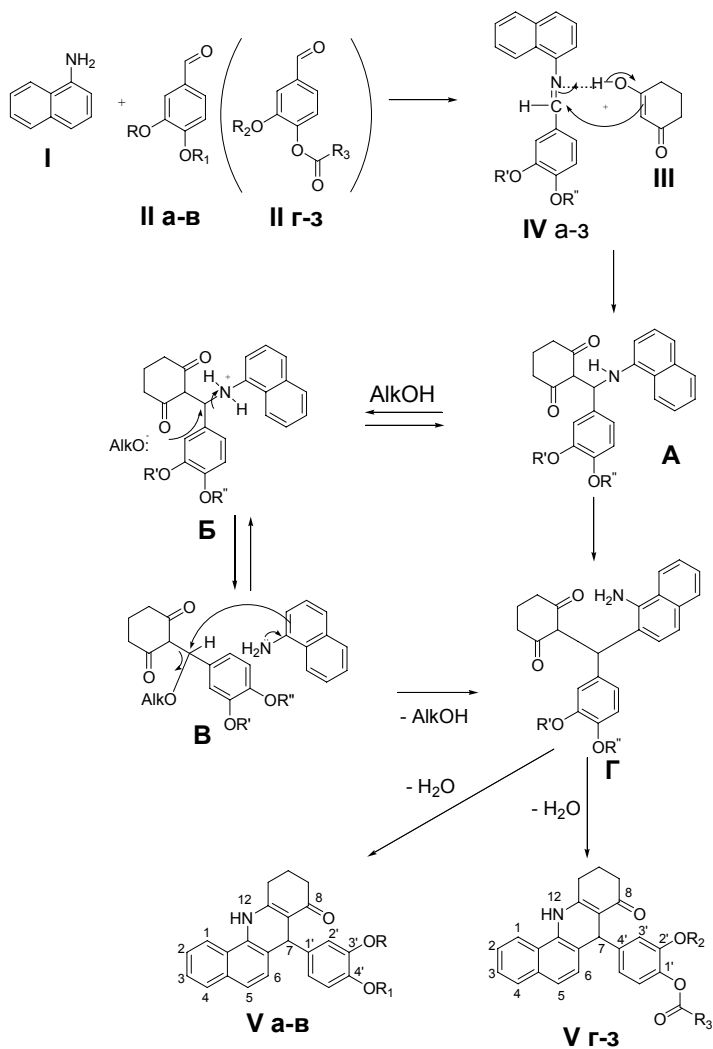
Введение фрагментов природных соединений, таких как эфиры растительных фенолов, в молекулу бензоакридинов является перспективным путем получения новых биоактивных субстанций. В ряде публикаций [309] есть данные о синтезе на основе производных акридина меченых конъюгатов с лекарствами, пептидами, протеинами или нуклеиновыми кислотами, препаратов с противоопухолевой активностью и ДНК-связывающими свойствами. В отличие от производных бензо[а]акридона, получаемых на основе 2-нафтиламина, соединения этого класса на основе 1-нафтиламина – бензо[с]акридоны – гораздо менее известны. Ранее нами сообщалось о результатах исследования взаимодействия оснований Шиффа, полученных на основе эфиров ванилина или ваниляля и 1-нафтиламина, с димедоном (5,5-диметил-1,3-циклогександионом)]. Нами изучено взаимодействие продуктов конденсации 1-нафтиламина (I) и

эфиров (Па-з) с 1,3-циклогександионом (III). Азометины (IVa-з), полученные из 3-алкокси-4-метокси(гидрокси)бензальдегида (Па-в) и 4-формил-2-метокси(этоксифениловых эфиров карбоновых кислот (Пг-з) и 1-нафтиламина (I), были выделены в виде индивидуальных *E*-изомеров [200]. Это позволило использовать полученные соединения в рассмотренном ниже превращении. В результате с выходом 40 - 64% образуются ранее не описанные 7-(4-алкокси-3-метокси(гидрокси)фенил)-10,11-дигидробензо[с]акридин-8(7*H*,9*H*,12*H*)-оны (Va-в) и 4-(8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-7-ил)-2-метокси(этоксифениловые эфиры (Vг-з). Реакцию проводили кипячением эквимольных количеств реагентов в бутаноле. Благодаря высокой реакционной способности β-дикарбонильного соединения реакция протекает без кислотного катализатора. Отсутствие кислоты способствует сохранению лабильной сложноэфирной группы. Использование циклического β-дикетона в данной реакции дает возможность ввести карбонильную группу в структуру аннелированного гетероцикла одновременно с формированием частично гидрированного бензо[*h*]хинолинового фрагмента.

Азометины (IVa-з), исходя из предложенной схемы механизма, присоединяет молекулу 1,3-циклогександиона (III), образуя интермедиат **A**, который затем протонируется при взаимодействии с молекулой растворителя (AlkOH), превращаясь в катион **Б**. Далее алкоксид-анион, образовавшийся на предыдущей стадии, атакует катион **Б** по асимметрическому атому углерода, приводя к гидраминному расщеплению этой структуры на 1-нафтиламин (I) и эфир **В**. Последний при взаимодействии с 1-нафтиламином (I) может присоединяться как к аминогруппе, так и к атому углерода с наибольшей электронной плотностью, находящемуся в β-положении нафталинового ядра, с образованием соответственно интермедиата **A** или 2-((3-алкокси-4-метокси(гидрокси)фенил)(нафтил-1-иламино)метил)гексан-1,3-диона (4-[(1-амино-2-нафтил)(2,6-диоксоциклогексил)метил]-2-метокси(этоксифенилового эфира) **Г**. Мы полагаем, что последний вариант является более предпочтительным, поскольку образующиеся на заключительной стадии производные бензо[с]акридона (Va-з) могут быть получены лишь в случае дегидроциклизации интермедиата **Г**. Ссылаясь на данные, приведенные в работе [309], можно предположить, что молекула воды, выделяющаяся в процессе синтеза на стадии дегидроциклизации, принимает участие в протонировании интермедиата **A** одновременно с молекулой спирта.

Образование эфира **Г** можно рассматривать как результат перегруппировки катиона **Б**, протекающей путем миграции арилметиленилциклогександионового фрагмента в β-положение нафталинового ядра аналогично тому, как это имеет место при трансформации галогенидов алкил-, диалкиланилинов и триалкилфениламмониевых солей, известной как перегруппировка Гофмана - Марциуса [309].

Описанный механизм аналогичен предложенному применительно к получению 7-(*o*- и *n*-R-фенил)-8,9,10,11-тетрагидробензо[*c*]акридин-8-онов и, кроме того, соответствует механизму синтеза бензо[*c*]акридинов из 2-(нафтиламинометил)циклогексанонов.



a: R = H, R₁ = Me; б: R = Me, R₁ = Me; в: R + R₁ = OCH₂O;

г: R₂ = Me, R₃ = Me; д: R₂ = Me, R₃ = Et; е: R₂ = Me, R₃ = *изо*-C₃H₇; ж: R₂ = Me, R₃ = Ph;

з: R₂ = Et, R₃ = Me.

Однако используя при установлении структуры соединений совокупность приведенных ниже спектральных данных с привлечением совместного анализа всех видов двумерной спектроскопии ЯМР (COSY, NOESY, HSQC и HMBC) и рентгеновской спектроскопии, мы установили, что единственными продуктами взаимодействия эфиров (IV а-з) с циклогександионом-1,3 (III), независимо от строения кислотной части сложноэфирной группы, являются 7-(4-алкокси-3-метокси(гидрокси)фенил)-10,11-дигидробензо[с]акридин-8(7*H*,9*H*,12*H*)-оны или 4-(8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-7-ил)-2-метокси(этокси)фениловые эфиры карбоновых кислот (Va-з). Строение синтезированных соединений согласуется с данными УФ, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

Для находящихся в УФ области электронных спектров поглощения сложных эфиров (Vг-з) характерно наличие максимумов поглощения в четырех областях: при 215-227, 239-269, 279-286 и 368-378 нм. Сложный вид спектра обусловлен присутствием в структуре синтезированных соединений нескольких хромофорных фрагментов: нафталинового ядра, бензольных колец, а также карбонильной и сложноэфирной групп.

Известно, что при неполной ассоциации аминов в ИК спектрах наряду с полосами поглощения ассоциированной аминогруппы можно наблюдать полосы поглощения свободной группы NH. В случае синтезированных нами соединений (V а-з) полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям свободной вторичной аминогруппы, проявляется в области $3448\text{--}3425\text{ см}^{-1}$, а ассоциированной – при $3342\text{--}3283\text{ см}^{-1}$. Известно также, что чем сильнее смещена полоса поглощения связанной аминогруппы в сторону меньших частот и чем выше ее интенсивность, тем большее количество молекул ассоциировано. Применительно к эфирам (Va-з) отметим, что в лучшей степени ассоциированы соединения (V а-в,ж,з), а соединения (V г,д,е) практически не ассоциированы. В ИК спектрах фениловых эфиров карбоновых кислот (Vг-з) полоса высокой интенсивности $\nu_{\text{C=O}}$ находится в области $1767\text{--}1758\text{ см}^{-1}$. Сопряжение карбонильной группы с кратными связями снижает частоту колебания $\nu_{\text{C=O}}$ для всех типов карбонильных соединений примерно на 20 см^{-1} . Поэтому в ИК спектре соединения (Vз) интенсивная полоса, отвечающая колебаниям карбонила сложноэфирной группы, смещается в область 1740 см^{-1} . Полоса поглощения винилового амидного фрагмента проявляется при $1602\text{--}1578\text{ см}^{-1}$. Интенсивность этого поглощения выше интенсивности поглощения карбонила сложноэфирной группы. Полосу очень высокой интенсивности в области $1502\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ следует отнести к скелетным колебаниям ароматических углерод-углеродных связей. Наиболее интенсивные полосы в области $1129\text{--}1013\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям фрагмента C-O-C простой эфирной и сложноэфирной групп. Неплоские деформационные колебания связей C-H ароматических и гетероароматических колец проявляются в виде одной или нескольких интенсивных полос при $797\text{--}694\text{ см}^{-1}$.

В спектрах ЯМР ^1H производных бензо[с]акридонов (Va-з) присутствует синглет в области 9.14-9.28 м.д., относящийся к протону вторичной аминогруппы. Синглет при 4.94-5.30 м.д. следует приписать метиновому протону H^7 дигидропиридинового ядра. Смещение сигнала этого протона в область более слабого поля по сравнению с обычным положением сигналов метиновых протонов в циклических соединениях обусловлено анизотропным эффектом соседних ароматических колец. Связанные с C^9 , C^{10} и C^{11} протоны метиленовых групп дают по два уширенных дублета при 2.16-2.22 (2J 16.4-17.2 Гц), 2.30-2.40 м.д. (2J 16.2-16.9 Гц) и 2.80 – 2.90 м.д. (2J 16.5-17.1 Гц) соответственно. Сигнал протонов H^9 попадает в область более сильного поля по сравнению с сигналами протонов H^{10} и H^{11} по причине экранирующего влияния соседней карбонильной группы. В области 2.15 – 2.30 м.д. в виде синглета проявляются сигналы метилкарбокисильной группы сложных эфиров карбоновых кислот. Синглет протонов метоксигруппы в соединениях (Va,б,г-ж) попадает в область 3.70-3.78 м.д. Протоны этоксигруппы в эфире (Vз) проявляются в виде двух сигналов – триплета и уширенного квартета. Триплет проявляется при 1.35-1.39 м.д., а квартет с КССВ 5.5-6.2 Гц находится в области 3.83-3.88 м.д. Протоны нафтаинового ядра проявляются в виде двух дублетов и мультиплета. Размытый дублет при 8.40-8.48 м.д. с КССВ 7.0-7.8 Гц следует отнести к протону H^1 . Это согласуется с данными, приведенными в публикации. Мультиплет в области 7.16-7.67 м.д., а также уширенный дублет при 7.76-7.84 м.д. с КССВ 7.8-8.4 Гц принадлежат остальным пяти протонам H^{2-6} . Протоны $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{5'}$ и $\text{H}^{6'}$ ванилинового и ванилалевого ядер проявляются в виде синглета и двух дублетов соответственно (синглет протона $\text{H}^{3'}$ в области 6.90-7.15 м.д., а дублеты протонов $\text{H}^{6'}$ и $\text{H}^{5'}$ – в области 6.57-6.73 и 6.74-6.98 м.д. с КССВ 7.0-7.8 Гц). Незначительное смещение сигнала протона $\text{H}^{3'}$ в соединении (Vз) в область более сильного поля по сравнению с сигналом этого протона в соединениях (Va-ж) может быть результатом влияния более сильного +М-эффекта этоксигруппы по сравнению с +М-эффектом метоксигруппы. Кроме того, смещение сигналов протонов $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{5'}$ и $\text{H}^{6'}$ в область сильного поля может быть объяснено экранирующим влиянием объемного заместителя R^1 [C_9H_9 , $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$]. Протоны фенольного заместителя (эфир бензойной кислоты IVж), проявляются в виде мультиплета в области 7.25-8.15 м.д.

Более детально материалы подглавы 4.13. изложены в работе [322].

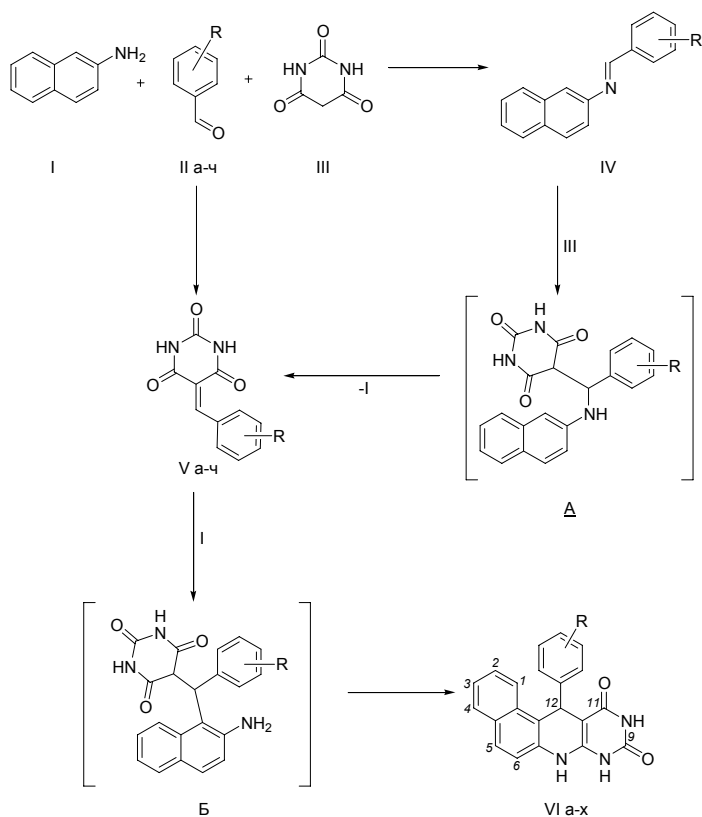
4.14. Реакция (1*H*,3*H*,5*H*) пиримидин-2,4,6-триона с 2-нафтиламином и бензальдегидами

(1*H*,3*H*,5*H*)-Пиримидин-2,4,6-трион (барбитуровая кислота) является структурной основой многочисленных медицинских препаратов, используемых в качестве противосудорожных, снотворных средств и препаратов для наркоза. Помимо медицинской практики, производные барбитуровой кислоты

используются в качестве антиоксидантов и хромофоров системы лигнина. В связи с этим синтез новых производных пиридинтриона, помимо научного интереса, имеет и практическое значение.

Реакционная способность барбитуровой кислоты очень высока. Ее гексагидропиридиноное ядро обладает четырьмя подвижными водородными атомами, из которых особенно активны атомы водорода в положении 5. Барбитуровая кислота легко вступает в реакцию алкилирования, широко известна реакция конденсации ее с кетонами и альдегидами.

Продолжением работ [9,10] по изучению каскадной гетероциклизации 2-нафтиламина, замещенных бензальдегидов и СН-кислот, является изучение трехкомпонентной конденсации 2-нафтиламина (I), замещенных бензальдегидов (II) и пиридинтриона (III). Реакцию проводили кипячением эквимольных количеств исходных реагентов в бутаноле в течение 30-40 мин. На основании уже опубликованных данных по трехкомпонентной конденсации с участием 2-нафтиламина, бензальдегидов и 1,3-дикетонов и установленной структуры конечного соединения (VI), предлагаются два направления протекания изучаемой реакции.



R = H (а), 4-Br (б), 4-NO₂ (в), 4-*изо*-C₃H₇ (г), 4-C₆H₅ (д), 4-OH(е), 4-OCH₃ (ж), 3-Br(з), 3-NO₂ (и), 3-OH(к), 2-Cl (л), 2-NO₂ (м), 2-OH(н), 2-OCH₃ (о), 2,4- ди- Cl (п), 2-F-6-Cl (р), 3,4-ди- OH (с), 2,4-ди -OCH₃ (т) , 3,4-ди- OCH₃(у), 3-OCH₃-4-OH (ф), 3-OC₂H₅ -4-OH(х), 4-N(CH₃)₂ (ц), 4-N(C₂H₅)₂ (ч)

Оба направления вполне вероятны, так как и синтез азометинов ряда 2-нафтиламина (IV) и последующая их гетероциклизация с СН-кислотами, и взаимодействие альдегидов с барбитуровой кислотой с получением арилметилденбарбитуратов (V) известны.

По первому направлению трехкомпонентной конденсации предполагается образование неустойчивого иминиевого интермедиата А, который распадается на арилметилденбарбитурат (V) и 2-нафтиламин (I).

Последний, имея наибольшую электронную плотность на атоме углерода в α -положении к аминогруппе, вступает в реакцию присоединения по двойной связи с барбитуратом (V), образуя ариламинотрион Б, который в результате гетероциклизации, протекающей с отщеплением воды, дает конечный продукт реакции –

12-арил-8,12-дигидробензо[*f*]пиримидо-(7*H*,10*H*)-[4,5-*b*]хинолин-9,11-дион (VI). По второму направлению реакции, образующийся арилметилденбарбитурат (V), имея положительный заряд на экзоциклическом атоме углерода двойной связи $\text{Ar}-\text{C}=\text{C}$, способен к нуклеофильному присоединению 2-нафтиламина по его α -углеродному атому с образованием промежуточного соединения Б. В конечном счете изученная нами трехкомпонентная конденсация амина, альдегидов и барбитуровой кислоты сводится, очевидно, к взаимодействию арилметилденбарбитуратов (V) с 2-нафтиламином.

Были получены барбитураты (V а-ч) взаимодействием в спиртовом растворе альдегидов (II) с барбитуровой кислотой (III) и введены в реакцию с 2-нафтиламином в условиях изучаемой реакции. Конечные продукты реакции были идентифицированы как 12-арил-8,12-дигидробензо[*f*]пиримидо-(7*H*,10*H*)-[4,5-*b*]хинолин-9,11-дионы (VI а-х).

Необходимо отметить некоторые закономерности в протекании конденсации. Электрофильные группы, находясь в *пара*-положении бензольного кольца арилметилденбарбитуратов, уменьшают электронную плотность на экзоциклическом атоме углерода двойной связи, облегчая присоединение 2-нафтиламина и выход соединений (VI б-д) составляет 55-70%. Но в *мета*-положении эти заместители, не имея сопряжения с двойной связью барбитурата, не оказывают положительного влияния на ход реакции и выход конечных продуктов реакции (VI з,и) ниже.

Нуклеофильные заместители бензольного кольца в результате π -сопряжения с двойной связью увеличивают электронную плотность на реакционном центре барбитурата (V) и затрудняют образование новой связи C-C. Поэтому выход соединений (VI е,ж) 30 и 37% соответственно , а с

арилметиленбарбитуратами (V ц,ч) реакция вообще не идет. Из реакционной смеси трехкомпонентной конденсации с участием альдегидов (II ц,ч) выделены барбитураты (V ц,ч). В то же время нуклеофильные заместители, находящиеся в *мета*-положении бензольного кольца триона (V) уже не оказывают такого влияния на ход реакции и выход 12-(3-гидроксифенил)-8,12-дигидробензо[*f*]пиримидо-(7*H*,10*H*)-[4,5-*b*]хинолин-9,11-диона (VI к) на 12% выше выхода 12-(4-гидроксифенил)-8,12-дигидробензо[*f*]пиримидо-(7*H*,10*H*)-[4,5-*b*]хинолин-9,11-диона (VI е).

Надо отметить положительное влияние на выход конечных продуктов нуклеофильных заместителей, находящихся в *мета*-положении бензольного кольца альдегида в случае дизамещенных альдегидов, если второй нуклеофильный заместитель находится в *пара*-положении. Так, выходы 12-[3,4-диокси- (VI с), 3,4-диметокси- (VI у), 4-гидрокси-3-метокси- (VI ф) или 4-гидрокси-3-этокси- (VIх)-фенил]-8,12-дигидробензо[*f*]пиримидо-(7*H*,10*H*)-[4,5-*b*]хинолин-9,11-дионов, равные соответственно 49, 53, 62 и 59% выше выходов 12-[4-гидрокси- (VIе) или 4-метокси- (VI ж) -фенил]-8,12-дигидробензо[*f*]пиримидо-(7*H*,10*H*)-[4,5-*b*]хинолин-9,11-дионов, поскольку наличие заместителей в *мета*-положении как бы исключает ориентирующее действие гидрокси- или алкоксигруппы вследствие нарушения копланарности молекулы триона (V). Наличие *орто*-нитрогруппы приводит к некоторому снижению выхода целевого продукта (VIм), несмотря на то, что ее электронный эффект благоприятствует протеканию реакции. Более отчетливо выражено влияние пространственного фактора в случае 5-(2-метоксибензилиден)-(1*H*,3*H*,5*H*)-пиримидин-2,4,6-триона (Vo) и выход 12-(2-метоксифенил)-8,12-дигидробензо[*f*]пиримидо-(7*H*,10*H*)-[4,5-*b*]хинолин-9,11-диона (VI о) составляет 14%.

Все полученные нами пиримидохинолиндионы (VI а-х) кристаллические вещества с температурой плавления выше 320°C. Подтверждением строения конечных продуктов реакции (VI а-х) служат данные ЯМР¹ Н спектров. Синглет в области 5.60–6.20 м.д. принадлежит протону при атоме C¹², а синглет при 8.80–9.29 м.д. – протону при атоме N⁷. Большая разница в химических сдвигах между этими сигналами свидетельствует о расположении их через 5 связей и отсутствии взаимодействия между ними, что соответствует предложенной структуре. Присутствуют в спектрах также синглеты в области 10.08–10.38 и 10.35–10.65 м.д., относящиеся к двум протонам фрагмента HN-CO-NH.

Анализ прямых КССВ Н-Н и С-Н в спектре НМБС соединения (VI б) (Таблица 51.) позволяет легко обнаружить сигнал атома C^{12а} при 114.92 м.д., для которого в спектре корреляции на дальних КССВ обнаруживаются кросс-пики с атомами водорода с химическими сдвигами 5.72 м.д. (метиновый протон C¹²-Н) и 9.18 м.д. (аминный протон 1,4-дигидропиридинового ядра), обусловленные геминальным и вицинальным взаимодействием соответственно в структуре соединения. Отсутствие корреляционных пиков между NH⁷ и углеродом C¹²,

несущим арильный заместитель и с $C^{1'}$ самого арильного заместителя является дополнительным подтверждением структуры соединения.

Таблица 51.

Химические сдвиги ядер ^{13}C соединения (VI б) (10% раствор в $\text{DMSO}-d_6$)

№ атома	Химические сдвиги ядер ^{13}C , (δ , м.д.)
C^1	122.65 д
C^2	127.08 д
C^3	123.93 д
C^4	128.68 д
C^{4a}	130.43 с
C^5	128.53 д
C^6	117.49 д
C^{6a}	133.83 с
C^{7a}	145.00 с
C^9	150.18 с
C^{11}	162.83 с
C^{11a}	86.21 с
C^{12}	35.85 д
C^{12a}	114.92 с
C^{12b}	130.80 с
$C^{1'}$	145.89 с
$C^{2'}$	129.82 д
$C^{3'}$	130.97 д
$C^{4'}$	119.10 с

ИК спектры соединений (VI а-х) содержат полосы валентных колебаний вторичных амино- (полоса в области $3520\text{--}3185\text{см}^{-1}$) и карбонильных групп (полоса в области $1729\text{--}1701\text{см}^{-1}$). Соединения (VI б, з) дают сильную полосу поглощения при 581 и 578см^{-1} соответственно, принадлежащую валентным колебаниям связи C-Br , соединения (VI в, и, м) дают сильные полосы при $1398\text{--}1396\text{см}^{-1}$ и $1545\text{--}1542\text{см}^{-1}$, относящиеся соответственно к симметричным и антисимметричным колебаниям связи N-O .

Масс-спектры синтезированных соединений (VI а-х) содержат максимальный по интенсивности ($I_{\text{отн.}} 100\%$) пик с m/z 264, соответствующий иону $[\text{M-C}_6\text{H}_4]^+$, пик с m/z 265, соответствующий иону $[\text{M-C}_6\text{H}_4+1]^+$ ($I_{\text{отн.}} 6\text{--}70\%$), молекулярный ион M^+ ($I_{\text{отн.}} 28\text{--}35\%$) и положительные ионы с m/z 111 ($I_{\text{отн.}} 28\text{--}33\%$), 134 ($I_{\text{отн.}} 56\text{--}60\%$), 139 ($I_{\text{отн.}} 90\text{--}96\%$), 148 ($I_{\text{отн.}} 72\text{--}78\%$), 153 ($I_{\text{отн.}} 47\text{--}55\%$), 166 ($I_{\text{отн.}} 32\text{--}39\%$), 222 ($I_{\text{отн.}} 18\text{--}23\%$), которые образуются из фрагментного иона $[\text{M-C}_6\text{H}_4]^+$ и являются для всех соединений постоянными, поэтому при

характеристике полученных пиримидохинолиндионов в экспериментальной части не приводятся, за исключением $[M]^+$.

Более детально материалы подглавы 4.14. изложены в работах [323, 324].

4.15. Метил 12-арил-9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-10-карбоксилаты

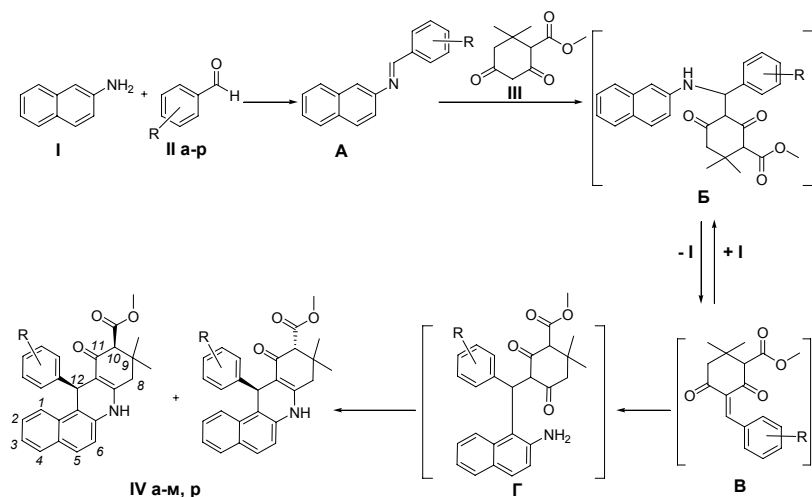
Органические соединения, имеющие в своей структуре развитую систему сопряженных связей, включающие кетогруппу, которая находится в открытой цепи или в циклической системе, обладают свойствами люминофоров. Люминофоры широко востребованы в криминалистике, судебной химии, производстве пластмасс и микроэлектронике. В настоящее время ведется поиск новых люминесцентных материалов, в котором значительное внимание уделяют простоте синтеза. Основой для получения таких материалов могут служить оксогидроакридиновые производные, но из-за сложности структуры и малой растворимости в органических растворителях акридиновые соединения обладают низкой реакционной способностью, и их модификация затруднена. Поэтому наибольший интерес вызывают реакции, которые приводят к максимально функционализированным бензоакридиновым производным при наименьшем числе стадий.

Изучен синтез метил (*цис, транс*)-12-арил-9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-10-карбоксилатов в одну стадию трехкомпонентной конденсацией 2-нафтиламина (I), бензальдегидов (II а-р) и метилового эфира 2,2-диметил-4,6-диоксоциклогексанкарбоновой кислоты (III).

Учитывая установленную структуру соединений (IV а-м, р) и основываясь на литературных данных по конденсации 2-нафтиламина с бензальдегидами и diketонами, мы предлагаем схему протекания данной реакции, по которой постулируется первоначальное образование азометина **A** и последующее его взаимодействие с эфиром циклогексанкарбоновой кислоты (III) с получением неустойчивого интермедиата **Б**, который распадается на метиловый эфир 5-арилиден-2,2-диметил-4,6-диоксоциклогексанкарбоновой кислоты **В** и 2-нафтиламин. Последний, имея наибольшую электронную плотность на атоме углерода в α -положении к аминогруппе, присоединяется по двойной связи соединения **В** с образованием ариламинокетоенола **Г** за счет енолизации кетогруппы трикетонной части молекулы, не имеющей заместителей в α -положении. Гетероциклизация кетоенола **Г**, протекающая с отщеплением воды, дает конечные продукты реакции – метил-12-арил-9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-10-карбоксилаты (IV а-м, р).

Образование 8-метоксикарбонилрегиоизомеров соответствовало бы образованию в реакции циклизации интермедиата по стерически менее доступной (экранированной сложноэфирным заместителем) карбонильной группе трикетона (III).

Неоднократно отмеченное электронное влияние заместителей в альдегидной части азометина на выходы гетероциклических продуктов конденсации с β -дикетонами в данной работе может быть перенесено на реакционную способность промежуточно образующегося производного арилиденциклогексантриона **В** с ароматическим заместителем у экзациклической двойной связи. Электронодонорные заместители в ароматическом кольце такой системы будут уменьшать частичный положительный заряд на экзациклическом атоме углерода двойной связи, затрудняя тем самым взаимодействие с нуклеофильным 2-нафтиламином, отщепленным от интермедиата **Б**. Электроноакцепторные заместители будут, напротив, способствовать присоединению нуклеофила к арилиденциклогексантрикетону, увеличивая положительный заряд на экзациклическом углеродном атоме. Таким образом, наличие электронодонорных заместителей в ароматическом кольце трикетона должно приводить к снижению, а наличие электроноакцепторных заместителей к увеличению выхода гетероциклических продуктов, что и наблюдается в экспериментах. Выход соединения (IVб) составляет 23%, а соединения (IVи) – 60%.



R = H (а), 4-OH (б), 4-CH₃ (в), 4-*изо*-C₃H₇ (г), 4-OCH₃ (д), 4-OCH₂CH₃ (е), 4-N(CH₃)₂ (ж), 4-N(CH₂CH₃)₂ (з), 4-NO₂ (и), 3-OCH₃-4-OH (к), 3-OCH₃-4-OCOCH₃ (л), 3-OCH₂CH₃-4-OCOCH₂CH₃ (м), 2-NO₂ (н), 3,4-(OH)₂ (п), C₆H₅ R = 3-пиридинил (р).

Заместители в *орто*- и *мета*-положениях бензольного кольца создают такие стерические затруднения при реакционном центре молекулы **В**, что реакция между метиловым эфиром 2,2-диметил-4,6-диоксоциклогексанкарбоновой

кислоты, 2-нафтиламином и *о*-нитро- (Пн), *м*-бром- (По) и 3,4-дигидрокси- (Пп) бензальдегидами вообще не идет.

Состав и строение полученных соединений (IVа-м, р) подтверждены данными элементного анализа, ЯМР ^1H и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии.

В ИК спектрах метилгексагидробензо[а]акридинкарбоксилатов (IVа-м, р) имеются полосы валентных и деформационных колебаний группы NH при 3266-3288 и 1468-1495 cm^{-1} соответственно. Валентные колебания кетонной группы, сопряженной с фрагментом енамина, проявляются при 1578-1588 cm^{-1} . Карбонил сложноэфирной группы дает интенсивное поглощение в области 1592-1602 cm^{-1} .

Спектры ЯМР ^1H показали существование метилкарбоксилатов (IV а-м, р) в виде двух стереоизомеров. На основании интегральной интенсивности сигналов протонов H^{10} установлено преобладание в смеси изомера в конформации с псевдоэкваториальной ориентацией сложноэфирной группы. Это определено исходя из того, что протон H^{10} *цис*-изомера попадает в область экранирования бензольного кольца («под кольцом») и проявляется в более сильном поле (3.06-3.18 м.д.), чем у *транс*-изомера (3.18-3.43 м.д.), в котором он близко расположен к плоскости фенильного кольца. Протон $\text{H}^{8e'}$ *цис*-изомера дезэкранирован и бензольным кольцом, и метоксикарбонильной группой, вследствие чего проявляется в более слабом поле (2.73 -2.83 м.д.), чем аналогичный протон *транс*-изомера, который дезэкранирован лишь метоксикарбонильной группой (2.67-2.75 м.д.). Химические сдвиги остальных протонов вследствие сходного пространственного окружения отличаются мало.

Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров, ~1:1 в метилкарбоксилатах (IV а-в,д), изменяется в сторону увеличения содержания *транс*-изомера по мере увеличения объема заместителя в альдегидной части молекулы, а при наличии двух заместителей (IV к-м) или изопропильного радикала (IV г) наблюдается образование только *транс*-метилкарбоксилатов.

Электронные спектры поглощения синтезированных соединений в этаноле характеризуются набором электронно-колебательных полос в УФ-диапазоне (Рис. 4.), которые можно разделить на три группы (Таблица 52.). К первой группе относятся полосы в диапазоне 200-260 нм, характеризующиеся высоким молярным коэффициентом экстинкции (ϵ 8000 - 40000 $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), ко второй группе – полосы в районе 260 - 310 нм (ϵ 4000 - 16000 $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и к третьей – полосы малой интенсивности в диапазоне 310 - 420 нм (ϵ 2000 - 10000 $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$).

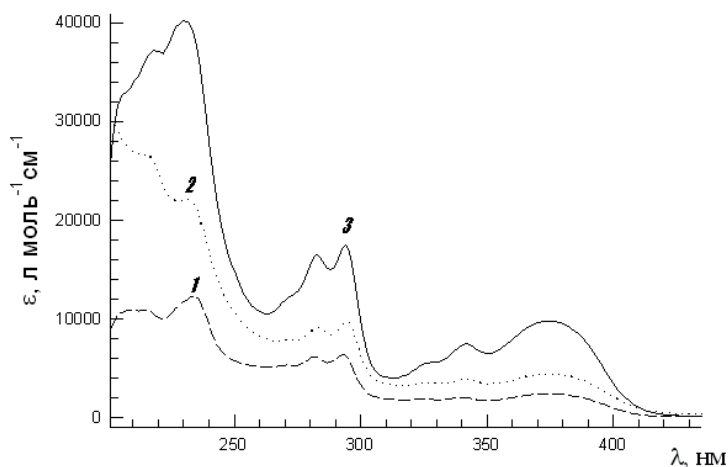


Рис. 4. Спектры поглощения соединений (IVp)-1, (IVr)-2, (IVe)-3 в этаноле при 293 К.

Каждую из этих групп можно связать с электронным переходом $S_n \leftarrow S_0$ ($n = 1-3$), характеризующимся соответствующей силой осциллятора f . Величина f рассчитывается по формуле (1) [7].

$$f = \frac{4.39 \cdot 10^{-9}}{n} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (1)$$

Здесь n – показатель преломления растворителя, $\tilde{\nu}$ – волновое число. Из приведенных в таблице значений f видно, что максимальными силами осцилляторов обладает коротковолновый переход $S_3 \leftarrow S_0$, для которого f изменяется от 0.28 (IVл) до 1.1 (IVe). Сила осциллятора длинноволнового перехода $S_1 \leftarrow S_0$ примерно на порядок меньше, чем перехода $S_3 \leftarrow S_0$, и она пропорциональна константе скорости излучательного ($k_f^{расч.}$) перехода $S_1 \rightarrow S_0$, рассчитываемой из спектров поглощения и флуоресценции (2):

$$k_f^{расч.} = (2.88 \cdot 10^{-9}) \cdot n^2 \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^3}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (2)$$

Здесь $\tilde{\nu}$ – волновое число 0-0 – перехода, определяемое из пересечения спектров поглощения и флуоресценции. Из приведенных в таблице значений $k_f^{расч.}$ видно, что их изменения хорошо коррелируют с изменениями f для длинноволнового перехода $S_3 \leftarrow S_0$.

Спектры флуоресценции, обусловленные излучательным переходом $S_1 \rightarrow S_0$, характеризуются широкой электронно-колебательной полосой с максимумами в диапазоне 440-450 нм (Рис. 5.). Квантовые выходы Φ_f и длительности τ_f флуоресценции, приведенные в таблице, позволяют судить об излучательной

эффективности исследуемых соединений. Значения излучательных констант скоростей $k_f^{\text{экс.}}$, рассчитанные из отношения экспериментально измеренных Φ_f и τ_f ($k_f^{\text{экс.}} = \Phi_f/\tau_f$), приведены в последнем столбце таблицы. Можно отметить соответствие констант скоростей $k_f^{\text{расч.}}$ и $k_f^{\text{экс.}}$ для исследованных соединений.

Высокие квантовые выходы флуоресценции Φ_f соединений (IVa, в, г, е, л, м, р), значения которых составляют в среднем 0.35, позволяют судить об их высокой излучательной способности в растворах.

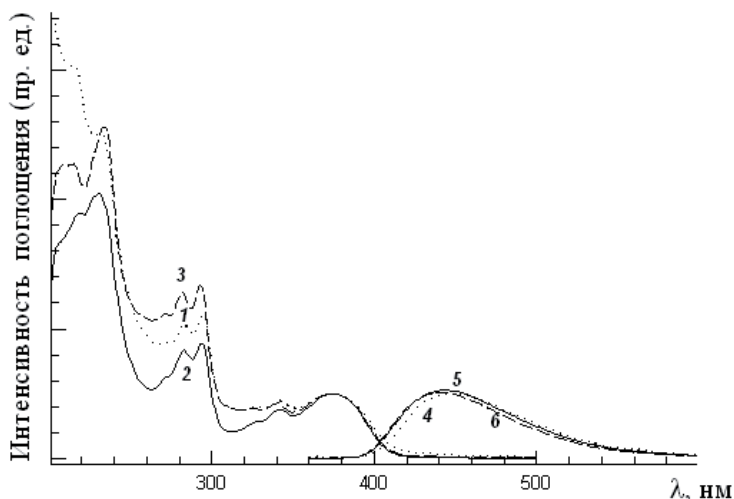


Рис. 5. Спектры поглощения (1-3) и флуоресценции (4-6) соединений (IVp) (1, 6), (IVr) (2, 4), (IVe) (3, 5) в этаноле при 293 К.

Соединения (IV ж, з, к) характеризуются малыми квантовыми выходами (0.03, 0.01 и 0.05) и короткими средними длительностями флуоресценции (0.5, 0.15 и 0.8 нс). Однако константы скорости $k_f^{\text{экс.}}$ при этом не изменяются и совпадают с константами $k_f^{\text{расч.}}$, что позволяет предполагать эффективные процессы тушения флуоресценции в возбужденном синглетном состоянии S_1 . Возможный процесс тушения связан с переносом заряда от электронодонорных аминогрупп (IV ж,з) и группы ОН (IV к) на сопряженную систему молекул в состоянии S_1 .

Таким образом, спектрально-люминесцентные исследования синтезированных соединений (IV а, в, г, е-з, к, л, м, р) показали, что они обладают большими силами осцилляторов f (см. таблицу) для разрешенных электронных переходов $S_n \leftarrow S_0$ ($n = 1-3$). Высокие квантовые выходы флуоресценции для большинства исследованных соединений ($F_f \sim 0.35$) позволяют предполагать их использование в качестве флуоресцирующих меток в медицине и биологии.

Таблица 52.

Спектрально-люминесцентные свойства соединений (IVа,в,г,е-з,к-м,р) в этаноле при комнатной температуре.

№	$\lambda_{\text{пол.}}^{\text{макс.}}, \text{ нм}$ (lg ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	F	$k_f^{\text{расч.}} \cdot 10^7$, с ⁻¹	$\lambda_{\text{фл.}}^{\text{макс.}},$ нм	Φ_f	τ_f , нс	$k_f^{\text{эсп.}} \cdot 10^7$, с ⁻¹
Va	233 (4.3)	0.6	8.9	444	0.39	5.11	7.6
	294 (4.0)	0.1					
	374 (3.7)	0.1					
IVв	233 (4.5)	1.0	9.7	445	0.38	5.15	7.4
	294 (4.1)	0.2					
	374 (3.8)	0.1					
IVг	232 (4.3)	0.7	8.1	450	0.29	5.28	5.5
	295 (4.0)	0.1					
	373 (3.6)	0.1					
IVе	230 (4.6)	1.1	10.5	444	0.39	5.02	7.8
	294 (4.2)	0.2					
	374 (3.85)	0.1					
IVж	233 (4.2)	0.6	6.2	440	0.01	~ 0.15	6.7
	294 (3.7)	0.1					
	376 (3.5)	0.0					
IVз	233 (4.1)	0.3	5.1	442	0.03	~ 0.5	6,0
	292(3.6)	0.0					
	374 (3.4)	0.05					
IVк	233(4.2)	0.7	8.7	440	0.05	0.8	6.2
	295 (3.9)	0.1					
	373 (3.5)	0.09					
IVл	232 (3.9)	0.2	3.7	443	0.35	5.09	6.9
	293 (3.6)	0.0					
	373 (3.3)	0.0					

IV _M	232 (4.3)	0.7	8.8	447	0.34	5.15	6.6
	294 (4.0)	0.1					
	374 (3.7)	0.0					
IV _P	234 (4.1)	0.3	4.9	441	0.33	5.39	6.1
	292 (3.6)	0.0					
	374 (3.3)	0.0					

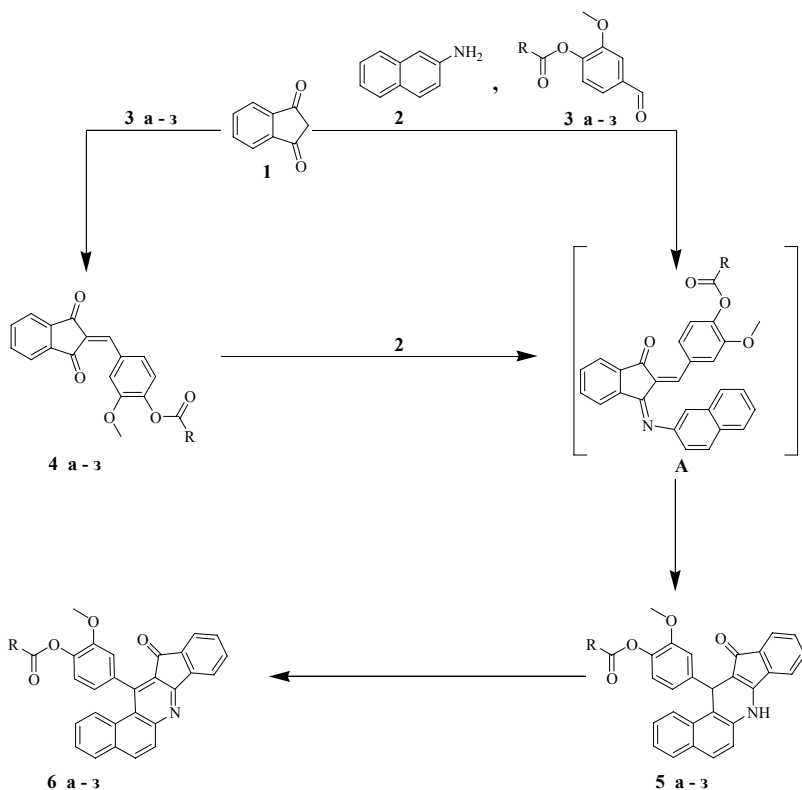
Более детально материалы подглавы 4.15. изложены в работе [325].

4.16. Ванилиналканоаты в реакции с индан-1,3-дионом

Представлены результаты изучения трехкомпонентной конденсации индан-1,3-диола (**1**), 2-нафтиламина (**2**) и сложных эфиров ванилина **3 а-з**. Конденсацию осуществляли при нагревании эквимольных количеств реагентов в растворе этанола. Мы полагаем, что образованию конечного гетероциклического соединения ряда инденохинолина предшествует промежуточный аминокетон (А), который далее, отщепляя молекулу воды циклизуется в соответствующий 4-(12,13-дигидро-12-7Н-бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хинолин-13-ил)-2-метоксифениловый эфир карбоновой кислоты **5 а-з**, при окислении которого получается 2-метокси-4-(12-оксо-12Н-бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хинолин-13-ил)- фениловый эфир карбоновой кислоты **6 а-з**.

4-(12,13-Дигидро-12-7Н-бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хинолин-13-ил)-2-метоксифениловые эфиры карбоновых кислот **5 а-з** во всех опытах в условиях реакции находятся в смеси с 2-метокси-4-(12-оксо-12Н-бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хинолин-13-ил)- фениловыми эфирами карбоновых кислот **6 а-з** в соотношении 1:9 по данным спектров ЯМР¹Н. При попытке перекристаллизации соединений **5 а-з** происходит их дальнейшее окисление и выделить их из реакционной смеси в индивидуальном виде не представляется возможным. Ввиду трудности разделения продуктов **5 а-з** и **6 а-з** сразу проводили дегидрирование полученной смеси кипячением в нитробензоле в течение 3-4 ч.

Контролируя ход реакции, мы установили, что в реакционной среде всегда присутствуют 4-[1,3-дигидро-1,3-диоксо-2Н-инден-2-илиден)метил]-2-метоксифениловые эфиры карбоновых кислот **4 а-з**. Это дает основание предполагать возможность образования конденсированных продуктов реакции ряда дигидробензоинденохинолина **5 а-з** путем взаимодействия 2-арилидениндан-1,3-дионов **4 а-з** с 2-нафтиламином (**2**).



R= Me (**3a**, **4a**, **6a**), C₂H₅ (**3б**, **4б**, **6б**), C₃H₇ (**3в**, **4в**, **6в**), изо-C₃H₇ (**3г**, **4г**, **6г**), C₄H₉ (**3д**, **4д**, **6д**), C₅H₁₁ (**3е**, **4е**, **6е**), C₆H₁₃ (**3ж**, **4ж**, **6ж**), C₇H₁₅ (**3з**, **4з**, **6з**).

В подтверждение этого предположения мы синтезировали 4-[1,3-дигидро-1,3-диоксо-2Н-инден-2-илиден)метил]-2-метоксифениловые эфиры карбоновых кислот **4 a-3** реакцией индан-1,3-диона с ванилиналканоатами **3a-3** и провели конденсацию их с 2-нафтиламином (**2**) в аналогичных условиях. В результате конденсации образовалась смесь продуктов **5 a-3** и **6 a-3**, аналогичная смеси при трехкомпонентной конденсации **1**, **2** и **3 a-3**.

Структура полученных соединений **4 a-3** и **6 a-3** подтверждена данными элементного анализа, методами ИК, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. ИК спектры соединений **4 a-3** содержат интенсивные полосы поглощения в области 1580-1600 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями карбонильных групп, сопряженных с бензольными ядрами и полосы поглощения такой же интенсивности в области 1740-1760 см⁻¹, связанные с карбониллом сложноэфирной группы. В ИК спектрах соединений **6 a-3** присутствуют полосы поглощения средней интенсивности при 1560-1580 см⁻¹, принадлежащие

валентным колебаниям карбонильной группы, сопряженной с бензольным и нафталиновым ядрами. Карбонил сложноэфирной группы дает интенсивную полосу поглощения в области 1710-1730 см⁻¹.

Анализ масс-спектров соединений **4 а-з** и **6 а-з** свидетельствует об их устойчивости к электронному удару. В масс- спектрах соединений **4 а-з** и **6 а-з** имеются высокоинтенсивные (100%) пики молекулярных ионов [M]⁺, достаточно интенсивные пики ионов с *m/z* 120 (40-50%) для соединений **4 а-з** и с *m/z* 281 (60-70%) для соединений **6 а-з**, соответствующие ионам [М-ОМеС₆Н₃ОСОР]⁺.

ЯМР спектры соединений **6 а-з** по положению и мультиплетности сигналов ароматических протонов соответствуют бензоинденохинолиновой структуре. Метиновый протон соединений **4 а-з**, сопряженный с двумя карбонильными группами, является самым слабopольным в спектрах и проявляется в виде синглета при 8.74-8.85 м.д., что соответствует положению метинового протона в спектрах аналогичных соединений [309].

Более детально материалы подглавы 4.16. изложены в работе [326].

4.17. Длинноцепные сложные эфиры ванилина в реакции с СН-кислотами и 2-нафтиламином

Ванилин – 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид – хорошо известен как природное вещество, использующееся в кондитерской, парфюмерной и косметической промышленности. Поскольку в состав молекулы ванилина входит высокореакционная альдегидная группа, это соединение представляет интерес как структурный элемент синтеза конденсированных азотсодержащих гетероциклов в изучаемых нами реакциях конденсации ароматических альдегидов с 2-нафтиламином и СН-кислотами [309]. Являясь поставщиком метоксифенольного заместителя и метинового фрагмента в структуру азагетероциклов, ванилин играет исключительную роль в синтезе биологически активных соединений указанных классов — аналогов кардиопротекторов, ингибиторов ферментов, анальгетиков, препаратов с противоопухолевой активностью и растительных алкалоидов ряда акридона.

Следует отметить, однако, что получаемые гетероциклы ввиду сложности их структуры и малой растворимости в органических растворителях обладают низкой реакционной способностью, вследствие чего их дальнейшая модификация затруднена. Очевидно, что введение в молекулу гетероцикла алкилфеноксикарбонильной группы с длиной алкильного радикала от C₅ до C₁₂ приведет к изменению гидрофильно-липофильных характеристик соединения и усилению его биологического действия.

В этой связи проведена этерификация гидроксильной группы исходной ванилиновой молекулы хлорангидридами длинноцепных алифатических кислот с целью последующего введения сложных эфиров ванилина в реакцию с 2-

нафтиламином и СН-кислотами в качестве синтонов целенаправленного синтеза ранее неизвестных алкилкарбонильных производных бензо[а]акридина и ксантена.

Изучено взаимодействие 1,3-циклогександиона (I а) и 5,5-диметил-1,3-циклогександиона (димедона) (Iб) с 2-нафтиламином (II) и сложными эфирами ванилина (III а-г). Реакцию проводили при кипячении растворов исходных соединений в этаноле. При эквимольном соотношении реагентов синтезированы индивидуальные производные 2-метокси-4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)фениловых эфиров карбоновых кислот (IV а-в) в присутствии циклогександиона-1,3 и производные 2-метокси-4-(9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)фениловых эфиров карбоновых кислот (V а-г) в присутствии димедона.

В трехкомпонентной смеси реагентов (I а или Iб, II, III а-г), каждый из которых способен реагировать с двумя другими, предпочтительными являются два направления: (Iа или Iб) + (II) = А и (Iа или Iб) + (IIIа-г) = Б. Реакция енамина (А) с альдегидами IIIа-г и диона (Б) с 2-нафтиламином (II) приводит к интермедиату (В), дегидратация которого дает бензо[а]акридины-11-оны (IVа-в, Vа-г). Реакция протекает с образованием 1,4-дигидропиридинового цикла, вероятно, с аксиальным расположением арильного заместителя, что приводит к выводу его из плоскости основного цикла.

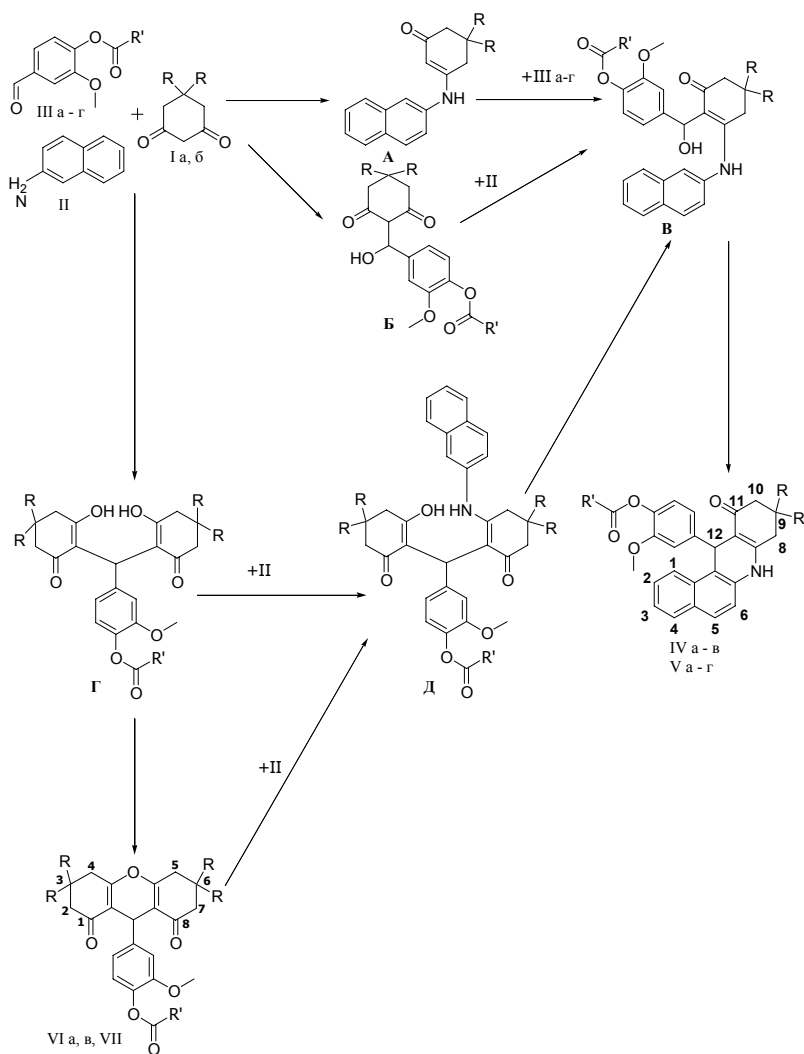
Синтезированные аннелированные производные бензо[а]акридина (IVа-в, Vа-г) – кристаллические вещества белого или светло-желтого цвета.

Бензо[а]акридин-11-онам (IVа-в, Vа-г) в реакции сопутствуют арилметиленисдикетоны (Г), дегидратация которых приводит к 2-метоксифениловым эфирам 4-(1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил) (VIа,в) или 4-(3,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил) (VII) карбоновых кислот, а взаимодействие их с 2-нафтиламином дает бензо[а]акридины (IVа-в, Vа-г). Помимо образования как побочных продуктов реакции производные октагидро-1H-ксантенила-9 (VIа,в, VII) были получены нами при кипячении в этаноле двукратного избытка дикетона (Iа,б) с альдегидами (III а,в).

Спектры ЯМР¹Н бензо[а]акридинов (IVа-в, Vа-г) по положению и мультиплетности ароматических протонов соответствуют бензо[а]акридиновой структуре. Метиновый протон (H¹²) дигидропиридинового ядра дает синглет при 5.88-5.94 м.д. Смещение этого сигнала в область слабого поля по сравнению с обычным положением сигналов метиновых протонов в циклических соединениях обусловлено анизотропным эффектом соседнего ароматического цикла. Спектры ЯМР¹Н октагидро-1H-ксантенила-9 (VIа,в, VII) полностью подтверждают структуру этих соединений.

В ИК спектрах бензо[а]акридинов (IVа-в, Vа-г) имеются характеристические полосы валентных и деформационных колебаний группы NH при 3310-3300 и 1655-1650 см⁻¹ соответственно.

В ИК спектрах бензо[*a*]акридинов (IVa-в, Va-г) и октагидро-1*H*-ксантенил-9 -2-метоксифениловых эфиров карбоновых кислот (VIa,в, VII) валентные колебания кетонной группы, сопряженной с фрагментом енамина, проявляются при 1615-1610 см^{-1} . Карбонил сложноэфирной группы дает интенсивное поглощение в области 1640-1630 см^{-1} . Смещение этой полосы в область низких частот, очевидно, связано с образованием межмолекулярных водородных связей при участии сложноэфирной группы, аминогруппы и енолизующейся кетонной карбонильной группы. Присутствующие в молекулах соединений фрагменты C-O-C дают полосы в области 1240-1220 см^{-1} . Валентные колебания алкильных групп и циклоалифатических связей C-H проявляются при 2960-2840 см^{-1} , связей C-H ароматических колец – при 3130-3030 см^{-1} .



$R = H$ (Ia), CH_3 (Iб) $R' = C_5H_{11}$ (III a), C_6H_{13} (III б), C_7H_{15} (III в), $C_{12}H_{25}$ (III г)

$R=H$, $R'=C_5H_{11}$ (IVa, VIa), C_6H_{13} (IVб), C_7H_{15} (IVв, VIв)

$R=CH_3$, $R'=C_5H_{11}$ (Va, VII), C_6H_{13} (Vб), C_7H_{15} (Vв), $C_{12}H_{25}$ (Vг).

Более детально материалы подглавы 4.17. изложены в работе [19].

4.18. Ванилиналканаты в синтезе производных гексагидробензоакридона и октагидроксанта

Введение природных фрагментов, таких как сложные эфиры растительных фенолов, в молекулу бензоакридинов, аналогов природных алкалоидов, является перспективным путем получения новых биоактивных субстанций. К тому же в ряде сообщений есть данные о синтезе на основе акридиновых производных меченных конъюгатов с лекарствами, пептидами, протеинами или нуклеиновыми кислотами, препаратов с противоопухолевой активностью и ДНК-связующими свойствами.

Изучено взаимодействие 1,3-циклогександиона (I а) и 5,5-диметил-1,3-циклогександиона (димедона) (Iб) с 2-нафтиламином (II) и сложными эфирами ванилина (III а-д). Реакцию проводили при кипячении растворов исходных соединений в этаноле. При эквимольном соотношении реагентов синтезированы индивидуальные производные 2-метокси-4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)фениловых эфиров карбоновых кислот (IV а-д) в присутствии циклогександиона-1,3 и производные 2-метокси-4-(9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)фениловых эфиров карбоновых кислот (V а-д) в присутствии димедона.

В трехкомпонентной смеси реагентов (I а или Iб, II, III а-д), каждый из которых способен реагировать с двумя другими, предпочтительными являются два направления: (Iа или Iб) + (II) = А и (Iа или Iб) + (IIIа-д) = Б. Реакция енамина (А) с альдегидами IIIа-д и диона (Б) с 2-нафтиламином (II) приводит к интермедиату (В), дегидратация которого дает бензо[а]

акридины-11-оны (IVа-д, Va-д). Реакция протекает с образованием 1,4-дигидропиридинового цикла, вероятно, с аксиальным расположением арильного заместителя, что приводит к выводу его из плоскости основного цикла.

Бензо[а]акридин-11-онам (IVа-д, Va-д) в реакции сопутствуют арилметиленбисдикетоны (Г), дегидратация которых приводит к 2-метоксифениловым эфирам 4-(1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил) (VIа-д) или 4-(3,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил) (VIIа-д) карбоновых кислот, а взаимодействие их с 2-нафтиламином дает бензо[а]акридины (IVа-д, Va-д). Помимо образования как побочных продуктов реакции производные октагидро-1H-ксантенила-9 (VIа-д, VII а-д) были получены нами при кипячении в этаноле двукратного избытка дикетона (Iа,б) с альдегидами (III а-д).

Спектры ЯМР¹H бензо[а]акридинов (IVа-д, Va-д) по положению и мультиплетности ароматических протонов соответствуют бензо[а] акридиновой структуре [4]. Метиновый протон (H¹²) дигидропиридинового ядра дает синглет при 5.88-5.94 м.д. Смещение этого сигнала в область слабого поля по сравнению с обычным положением сигналов метиновых протонов в циклических соединениях обусловлено анизотропным эффектом соседнего ароматического цикла. Спектры

ЯМР¹H октагидро-1*H*-ксантенил-9 (VIa-д, VIIa-д), приведенные в табл.3, полностью подтверждают структуру этих соединений.

В ИК спектрах бензо[*a*]акридинов (IVa-д, Va-д) имеются характеристические полосы валентных и деформационных колебаний группы NH при 3310-3300 и 1655-1650 см⁻¹ соответственно. В ИК спектрах бензо[*a*]акридинов (IVa-д, Va-д) и октагидро-1*H*-ксантенил-9 –2-метоксифениловых эфиров карбоновых кислот (VIa-д, VIIa-д) валентные колебания кетонной группы, сопряженной с фрагментом енамина, проявляются при 1615-1610 см⁻¹. Карбонил сложноэфирной группы дает интенсивное поглощение в области 1640-1630 см⁻¹. Смещение этой полосы в область низких частот, очевидно, связано с образованием межмолекулярных водородных связей при участии сложноэфирной группы, аминогруппы и енолизующейся кетонной карбонильной группы. Присутствующие в молекулах соединений фрагменты C-O-C дают полосы в области 1240-1220 см⁻¹. Валентные колебания алкильных групп и циклоалифатических связей CH проявляются при 2960-2840 см⁻¹, связей CH ароматических колец – при 3130-3030 см⁻¹.

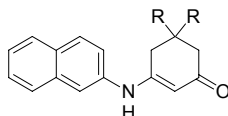
$[M]^+$ (I 11-18%). Наиболее интенсивным (100%) в спектрах является пик иона $[M-MeO-R'COOC_6H_3]^+$. В спектрах всех бензо[а]акридинов (IVа-д, Va-д) присутствует пик иона с m/z 193 (15-38%), соответствующий элиминированию от иона $[M-MeO-R'COOC_6H_3]^+$ фрагмента CH_2CH_2CO для соединений (IVа-д) и $(CH_3)_2CHCH_2CO$ для диметильных производных (Va-д). В масс-спектрах эфиров октагидро-1*H*-ксантенила-9 (VIа-д, VIIа-д) такие пики отсутствуют.

Более детально материалы подглавы 4.18. изложены в работе [327].

4.19. Сложные эфиры ваниляля в реакции с 2-нафтиламином и 1,3-дикетонами

Фрагменты растительных фенолов являются одними из основных фармакофорных групп природных алкалоидов ряда акридона. Было установлено, что введение в молекулу акридона фрагмента ванилина, содержащего простую и сложную эфирные группы с алкильным заместителем C_1-C_7 приводит к повышению его растворимости в основных органических растворителях и жирах, что является важным фактором при приготовлении преформ лекарственных препаратов.

Обсуждая схему механизма трехкомпонентной конденсации ванилиналканоатов с 1,3-циклогександионом [309], предположили возможность образования в качестве интермедиатов кетиминов из 2-нафтиламина и 1,3-дикетонов и их дальнейшее взаимодействие с ванилиналканоатами. В данной работе нами были синтезированы предполагаемые кетимины



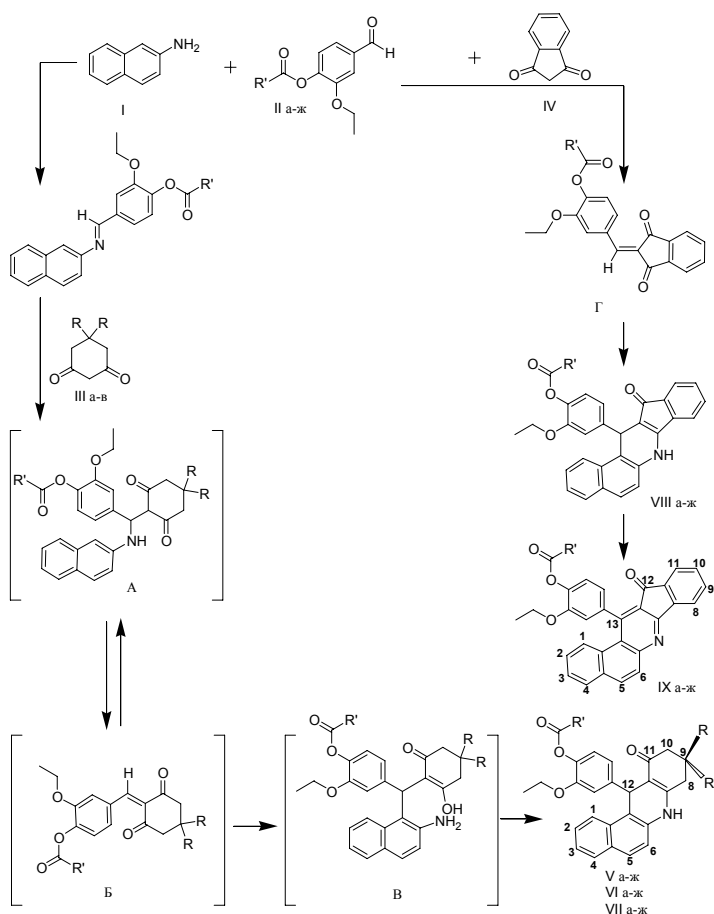
и введены в данных условиях в реакцию с ванилялялканоатами (II а-ж). Из реакционной смеси выделен лишь исходный кетимин. Возможно, что кетимин обладает реакционной способностью по отношению к ванилялялканоатам только в момент возникновения в трехкомпонентной реакционной смеси, а образование 4-(11-оксо-7,8,9,10,11.12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-этоксифениловых эфиров карбоновых кислот протекает по другому пути.

Выделить в чистом виде арииден-1,3-дикетон (Б) при взаимодействии 1,3-дикетона с ванилялялканоатом не удастся, поэтому при такой схеме трехкомпонентной конденсации 2-нафтиламина, 1,3-дикетона и ваниляляканоатов предполагается образование неустойчивого иминиевого интермедиата (А), который распадается на арииден-1,3-дикетон (Б) и 2-нафтиламин (I). Последний, имея наибольшую электронную плотность на атоме углерода в α -положении к аминогруппе, вступает в реакцию присоединения по двойной связи с арииден-1,3-дионом (Б), образуя ариламинокетоенол (В),

который в результате гетероциклизации, протекающей с отщеплением воды, дает конечный продукт реакции - 4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)- (Va-ж), 4-(9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)- (VIa-ж) или 4-(11-оксо-9-фенил)-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-(VIIa-ж)-2-этоксифениловые эфиры карбоновых кислот.

Необходимо отметить, что синтезированные 4-(11-оксо-9-фенил)-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-этоксифениловые эфиры карбоновых кислот (VIIa-ж) содержат два асимметрических атома углерода C⁹ и C¹² и образуются в виде смеси диастереомеров с псевдоаксиальным и псевдоэкваториальным расположением фенильной группы при атоме C⁹, приблизительно в равных соотношениях, согласно данным ЯМР ¹H спектроскопии.

Установлено, что для вступления фендиона (IIIв) в трехкомпонентную конденсацию требуется более высокая температура, чем для циклогесандиона (III а) и димедона (III б), так как 4-(11-оксо-9-фенил)-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)- 2-этоксифениловые эфиры карбоновых кислот (VIIa-ж) с более высоким выходом образуются из фендиона при проведении реакции в бутаноле. В этаноле выход конечных продуктов реакции не превышает 10%, а 4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил) 2-этоксифениловые эфиры карбоновых кислот (Va-ж VIa-ж) в бутаноле образуются с выходом не более 15%.



$R' = H$ (IIa, IXa), Me (IIб, IXб), C_2H_5 (IIв, IXв), C_3H_7 (IIг, IXг), *i* - C_3H_7 (IIд, IXд), $CH_2CH(CH_3)_2$ (IIе, IXе), C_6H_5 (IIж, IXж); $R = H$ (IIIa), Me (IIIб), $R=H$, $R = C_6H_5$ (IIIв); $R = H$, $R' = H$ (Va), Me (Vб), C_2H_5 (Vв), C_3H_7 (Vг), *i* - C_3H_7 (Vд), $CH_2CH(CH_3)_2$ (Ve), C_6H_5 (Vж); $R = Me$, $R' = H$ (VIa), Me (VIб), C_2H_5 (VIв), C_3H_7 (VIг), *i* - C_3H_7 (VIд), $CH_2CH(CH_3)_2$ (VIе), C_6H_5 (VIж) $R = H$, $R = C_6H_5$, $R' = H$ (VIIa), Me (VIIб), C_2H_5 (VIIв), C_3H_7 (VIIг), *i* - C_3H_7 (VIIд), $CH_2CH(CH_3)_2$ (VIIе), C_6H_5 (VIIж).

Образование арилен-1,3-индандионов (Г) в реакции с индан-1,3-дионом (IV) подтверждено авторами работы [5]. 4-(12,13-Дигидро-12-7H-бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хинолин-13-ил)-2-этоксифениловые эфиры карбоновых кислот (VIII а-ж) во всех опытах в условиях реакции находятся в смеси с 4-(12-оксо-12H-бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хинолин-13-ил)-2-этоксифениловыми эфирами карбоновых кислот (IX а-ж) в соотношении 1:9 по данным спектров ЯМР¹H. При попытке выделения из реакционной смеси соединений (VIII а-ж) происходит их

дальнейшее окисление и выделить их в индивидуальном виде не представляется возможным. Ввиду трудности разделения соединений (VIII а-ж) и (IX а-ж) сразу проводили дегидрирование полученной смеси кипячением в нитробензоле в течение 3-4 ч до образования 4-(12-оксо-12*H*-бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хинолин-13-ил)-2-этоксифениловых эфиров карбоновых кислот (IXа-ж).

Строение соединений (Va-ж, VIa-ж, VIIa-ж, IXa-ж) подтверждено данными ЯМР ^1H , ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. Спектры ЯМР ^1H бензо[*a*]акридинов (Va-ж, VIa-ж, VIIa-ж) по положению и мультиплетности ароматических протонов соответствуют бензо[*a*] акридиновой структуре. Метиновый протон (H^{12}) дигидропиридинового ядра дает синглет при 5.70-5.95 м.д. Смещение этого сигнала в область слабого поля по сравнению с обычным положением сигналов метиновых протонов в циклических соединениях обусловлено анизотропным эффектом соседнего ароматического цикла.

В спектрах ЯМР ^1H соединений (VIIa-ж) идентифицированы сигналы протонов при атоме C^9 в виде двух мультиплетов в области 3.21-3.41 м.д. По величине химического сдвига и полуширины сигнала более сильнополюсный сигнал отнесен к протону H^9 с аксиальной ориентацией, а слабополюсный – к сигналу протона H^9 с экваториальной ориентацией.

В спектрах смеси изомеров 4-(11-оксо-9-фенил)-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*]акридин-12-ил)- 2-этоксифениловых эфиров карбоновых кислот (VIIa-ж) выявлены сигналы протонов при атоме азота и атоме C^{12} в виде синглетов, интегральные интенсивности которых соответствуют интегральным интенсивностям при атоме C^9 . В изомере с аксиально ориентированной фенильной группой при атоме C^9 , протон группы NH и атом H^{12} попадают в область экранирования бензольного цикла и проявляются в спектре в более сильном поле, чем в изомере с экваториально ориентированным фенилом.

ЯМР спектры соединений (IXа-ж) по положению и мультиплетности сигналов ароматических протонов соответствуют бензоинденохинолиновой структуре.

ИК спектры бензо[*a*]акридинов (Va-ж, VIa-ж, VIIa-ж) указывают на присутствие вторичной аминогруппы (полоса в области 3276-3260 cm^{-1}) и карбонильной группы (полоса в области 1768-1753 cm^{-1}). Карбонил сложноэфирной группы имеет интенсивное поглощение в области 1608-1594 cm^{-1} . Присутствующие в молекулах соединений фрагменты С-О-С проявляются полосами в области 1276-1242 cm^{-1} . Валентные колебания алкильных групп и циклоалифатических связей СН проявляются при 2980-2952 cm^{-1} . В ИК спектрах соединений (IXа-ж) присутствуют полосы поглощения средней интенсивности при 1566-1562 cm^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям карбонильной группы, сопряженной с бензольным и нафталиновым ядрами. Карбонил сложноэфирной группы дает интенсивную полосу поглощения в области 1768-1763 cm^{-1} . Отсутствие в спектрах соединений (IXа-ж) полос поглощения в области

3276-3260 см^{-1} , характерных для аминогруппы, указывает на наличие третичного амина и свидетельствует о циклическом строении.

В масс-спектрах бензо[*a*]акридинов (Va-ж, VIa-ж, VIIa-ж) имеются пики молекулярных ионов M^+ ($I_{\text{отн.}}$ 10-84%). Наиболее интенсивным (100%) в спектрах соединений (Va-ж, VIa-ж) является пик иона $[M-C_2H_5O-R'COOC_6H_3]^+$, который оказывается устойчивым и почти не дает продуктов фрагментации. Кроме того, в масс-спектрах всех соединений (Va-ж, VIa-ж, VIIa-ж) присутствует пик иона с m/z 192 (16-30%), соответствующий элиминированию от иона $[M-C_2H_5O-R'COOC_6H_3]^+$ фрагмента CH_2CH_2CO для соединений (Va-ж), $(CH_3)_2CCH_2CO$ для диметильных производных (VIa-ж) и $C_6H_5CHCH_2CO$ для соединений (VIIa-ж). Анализ масс-спектров соединений (IXa-ж) свидетельствует об их устойчивости к электронному удару. В масс-спектрах имеются высокоинтенсивные (100%) пики молекулярных ионов M^+ , достаточно интенсивные пики ионов с m/z 280 (39-50%), соответствующие ионам $[M-OC_2H_5RCOOC_6H_3]^+$.

Более подробно материалы подглавы 4.19. изложены в работе [17].

4.20. Тетроновая кислота в реакции с ароматическими альдегидами и 2-нафтиламином, исследование флуоресцентных и нелинейно-оптических свойств синтезированных соединений

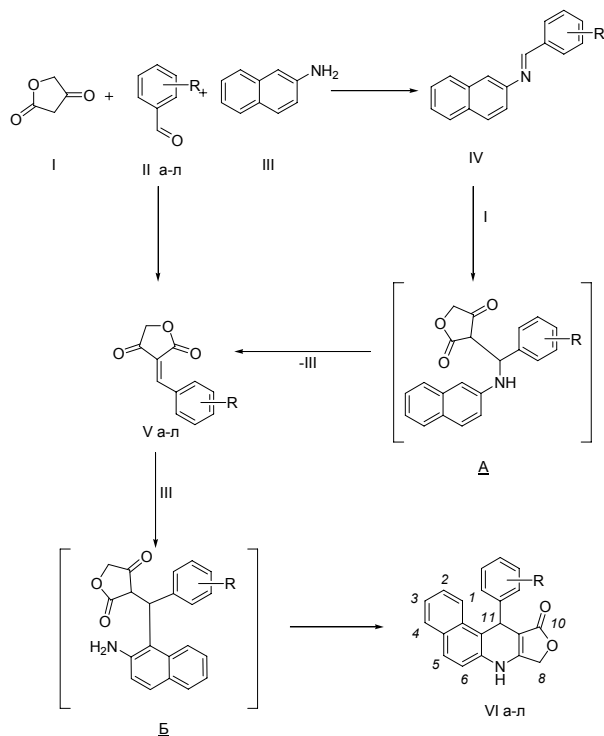
Тетрагидрофуран-2,4-дион (I), широко известный как β -тетроновая кислота, представляет собой потенциально удобный строительный блок для получения структур лигнанового типа, которые вызывают постоянный научный и практический интерес, как составляющие группы соединений природного происхождения и как органические люминофоры с аннелированными пяти- и шестичленными гетероциклами. В ряду таких соединений находятся азааналоги лигнановых структур, синтез которых происходит в две стадии. Первая из них – получение 3-арилметилентетрагидрофурандионов, вторая – конденсация их с ароматическими аминами.

Является актуальным получение 3-арилметилентетрагидрофуран-2,4-дионов (V а-л) на основе тетроновой кислоты (I) и ароматических альдегидов (II а-л), изучение взаимодействия соединений (V а-л) с 2-нафтиламином (III) и трехкомпонентной конденсации с участием тетроновой кислоты, ароматических альдегидов и 2-нафтиламина, а также исследование их спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств.

Конденсация эквимольных количеств тетроновой кислоты (I) и ароматических альдегидов (II а-л) по Кневенагелю, проводимая кипячением исходных веществ в спирте, приводит к образованию с препаративными выходами целевых 3-арилметилентетрагидрофуран-2,4-дионов (V а-л). В данной реакции при образовании кросс-сопряженной кратной связи роль катализатора играет протон енолизированного β -дикарбонильного соединения (I).

Кипячением соединений (V а-л) с 2-нафтиламином в спиртовом растворе в течение 20-40 мин. получили 8,11-дигидро-11-арилбензо[*f*]фуоро[3,4-*b*]хинолин-10(7*H*)-оны (VI а-л). Эти же соединения были синтезированы нами и трехкомпонентной конденсацией тетрагидрофуран-2,4-диона (I), ароматических альдегидов (II а-л) и 2-нафтиламина (III) с одновременной загрузкой всех компонентов, либо кипячением в спиртовом растворе двух из этих компонентов с добавлением третьего через 15 мин без выделения промежуточных продуктов реакции. Кипячением тетрагидрофуран-2,4-диона с ароматическим альдегидом и последующим добавлением в реакционную смесь 2-нафтиламина, либо кипячением 2-нафтиламина с альдегидом с последующим добавлением тетроновой кислоты получены 8,11-дигидро-11-арилбензо[*f*]фуоро[3,4-*b*]хинолин-10(7*H*)-оны (VI а-л). Образование одних и тех же продуктов реакции при различном порядке прибавления реагентов дает возможность предположить схему образования бензо[*f*]фуорохинолинов как через азометины ряда 2-нафтиламина (IV) (о чем уже сообщалось в работах [5,6]), так и через кросс-сопряженные тетрагидрофуран-2,4-дионы (V). Во втором случае неустойчивый иминиевый интермедиат **A** распадается на 3-арилидентетрагидрофуран-2,4-дион (V) и 2-нафтиламин. Последний вновь вступает в реакцию присоединения к β-дикарбонильному соединению (V) с участием атома углерода, находящегося в α-положении к аминогруппе. Гетероциклизация образующегося промежуточного соединения **B** приводит к соединениям (VI а-л) (Схема 4.20.1.).

Схема 4.20.1.

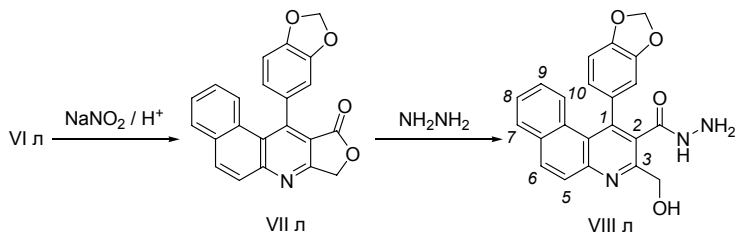


II, V, VI, R = H (а), Cl (б), Br (в), OH (г), OCH₃ (д), N(CH₃)₂ (е), N(C₂H₅)₂ (ж), 3,4-(OCH₃)₂ (з), 3-OCH₃-4-OH (и), 3-OC₂H₅-4-OH (к), 3,4-OCH₂O (л).

При внутримолекулярной циклизации аминокетона **Б** в реакцию вступает исключительно кетонная карбонильная группа фрагмента тетрановой кислоты и в структуре конечных продуктов конденсации (VI а-л) сохраняется реакционноспособная лактонная группировка, что делает их удобными объектами для дальнейшей химической модификации.

При окислении соединения (VI л) нитритом натрия в уксусной кислоте мы получили бензо[*f*]фуро[3,4-*b*]хинолин-10(8*H*)-он (VII л), лактонный цикл которого при обработке гидразином в спиртовом растворе практически количественно раскрывается с образованием соответствующего гидразида 1,3-дизамещенной бензо[*f*]хинолин-2-карбоновой кислоты (VIII л) (Схема 4.20.2.). Таким образом, приведенная последовательность превращений может служить эффективным и удобным синтетическим методом для получения 1,2,3-замещенных производных бензо[*f*]хинолина.

Схема 4.20.2



Состав и строение полученных соединений (V и,к, VI а-л, VII л, VIII л) подтверждаются данными элементного анализа, ЯМР ^1H и ИК спектроскопии.

Спектры ЯМР ^1H соединений (V и,к) имеют два характерных синглета от метиленовых протонов гетероцикла в областях 4.60-4.65 и 4.85-4.90 м.д., обусловленных наличием *E*- и *Z*-геометрических изомеров в соотношении 2:3. Спектры ЯМР ^1H соединений (VI а-л) содержат характеристические для подобных структур синглеты соответственно от протонов ^{11}H и NH при 5.43-5.69 и 9.89-10.31 м.д. Сигнал протонов группы CH_2OCO проявляется в спектре в виде дублета дублетов при 4.72-4.95 м.д. Величины химических сдвигов этих сигналов и их мультиплетность однозначно подтверждают структуру соединений (VI а-л). В спектре ЯМР ^1H продукта окисления (VII л) отсутствует сигнал группы NH, что свидетельствует о полноте дегидрирования. В спектре ЯМР ^1H гидразида (VIII л) наблюдается синглет спиртового гидроксила при 9.27 м.д. Протоны при атомах азота дают два характерных мультиплета в областях 4.60-4.82 (2H) и 4.95-5.30 (1H) м.д.

В ИК спектрах 3-арилметилентетрагидрофуран-2,4-дионов (V и,к) присутствуют полосы валентных колебаний кетонной и лактонной карбонильных групп в интервале $1740\text{-}1730\text{ см}^{-1}$ и сопряженной с ними кратной связи в области $1635\text{-}1640\text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах соединений (VI а-л, VII л) наблюдаются полосы валентных колебаний лактонной карбонильной группы в области $1720\text{-}1745\text{ см}^{-1}$ и сопряженной кратной связи в области $1640\text{-}1670\text{ см}^{-1}$. Полоса вторичной аминогруппы в интервале $3330\text{-}3180\text{ см}^{-1}$ наблюдается в спектрах соединений (VI а-л). Соединение (VI б) характеризуется полосой поглощения при 854 см^{-1} , принадлежащей колебаниям связи C-Cl, соединение (VI в)-сильной полосой поглощения при 562 см^{-1} , характерной для валентных колебаний связи C-Br. Интенсивная полоса поглощения в области $2850\text{-}2830\text{ см}^{-1}$, связанная с колебаниями группы OCH_3 , присутствует в спектрах соединений (V и) и (VI д,з,и). Полоса валентных колебаний гидроксильной группы при $3400\text{-}3240\text{ см}^{-1}$ наблюдается в спектрах соединений (V и,к, VI г,и,к, VIII л).

Сравнивая приведенные в экспериментальной части выходы соединений (VI а-л), можно проследить некоторые закономерности в протекании конденсации. Электрофильные группы, находящиеся в *пара*-положении бензольного кольца арилметилентетрадионов (V б,в), уменьшают электронную

плотность на экзоциклическом атоме углерода двойной связи, облегчая присоединение 2-нафтиламина, и выход соединений (VI б,в) составляет 82 и 84%. Нуклеофильные заместители бензольного кольца арилиденфурандионов (V г-ж) в результате π -сопряжения с двойной связью увеличивают электронную плотность на реакционном центре соединений (V) и затрудняют образование новой связи C-C. Поэтому выход соединений (VI г-ж) не выше 58%. На выход продуктов реакции оказывают положительное влияние нуклеофильные заместители, находящиеся в *мета*-положении бензольного кольца дизамещенных альдегидов, если второй нуклеофильный заместитель находится в *пара*-положении. Выходы 8,11-дигидро-11-(3-метокси-4-гидроксифенил)- (VI и) и 8,11-дигидро-11-(3-этокси-4-гидроксифенил)- (VIк) бензо[*f*]фуро[3,4-*b*]хинолин-10(7*H*)-онов, равные соответственно 82 и 78%, на 30%, выше выхода 8,11-дигидро-11-(4-гидроксифенил)бензо[*f*]фуро[3,4-*b*]хинолин-10(7*H*)-она (VIr), поскольку присутствие заместителей в *мета*-положении уменьшает донорный эффект гидроксигруппы вследствие нарушения копланарности молекулы диона (V).

Влияние природы заместителя в бензольном кольце ароматического альдегида на положение электронно-колебательных полос поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) и их относительную интенсивность прослеживается и в электронных спектрах, записанных в этаноле при комнатной температуре. Данные спектров приведены в Таблице 53 и на Рис. 6. и Рис. 7. Спектры дигидробензофуорохинолинонов (VI в,ж,з,к,л) характеризуются в основном системой трех электронно-колебательных полос, расположенных соответственно в диапазонах 300-380, 250-300 и 200-250 нм (Рис. 6., Таблица 53.), обладают выраженной вибронной структурой, а наиболее интенсивной полосой является коротковолновая полоса с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 220$ нм.

3-Арилметилентетрагидрофуран-2,4-дионы (V а,е,ж,з) характеризуются спектрами поглощения, смещенными в длинноволновую область по отношению к соединениям (VI). Наиболее длинноволновой полосой обладают соединения (V ж,е), для которых максимумы полос располагаются при 483 и 480 нм соответственно (Рис. 6., Таблица 53.). Батохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения в ряду соединений: (V а) - 335 нм, (V з) - 385 нм, (V е) - 280 нм и (V ж) - 483 нм объясняется, по-видимому, усилением взаимодействия с переносом заряда между электронодонорными группами OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и электроноакцепторными фурандионами. В результате усиления взаимодействия с переносом заряда в соединениях (V е-з) интенсивность длинноволновых полос поглощения превышает интенсивность коротковолновых полос в диапазоне 220-240 нм (Таблица 53.). Для соединения (V а), в котором отсутствует электронодонорный заместитель, интенсивность полосы при 235 нм в 5 раз превышает интенсивность длинноволновой полосы при 335 нм.

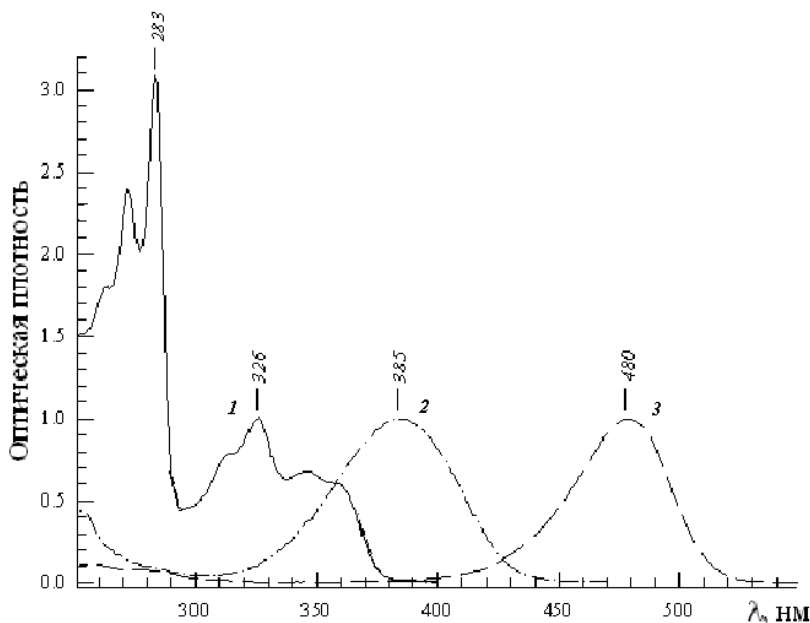


Рис. 6. Спектры поглощения соединений (VI в)-1, (V з)-2, (V е)-3 в этаноле при 293.

8,11-Дигидро-11-(арилфенил)бензо[*f*]фуоро[3,4-*b*]хинолин-10(7*H*)-оны (VI в, ж, з, к, л) в этанольном растворе при комнатной температуре и $\lambda_{\text{возб.}}$ 340 нм обладают флуоресценцией средней интенсивности с максимумом в области 380-390 нм (Таблица 53.). Для соединений фурандионового типа в этанольном растворе также характерна слабоинтенсивная флуоресценция, и спектры соединений (V е, ж) ($\lambda_{\text{возб.}}$ 460 нм) сильно смещены в длинноволновую область по сравнению со спектрами соединений бензофуорохинолинового ряда (VI в, ж, з, к, л) (Таблица 53., Рис. 7.).

Таблица 53.

Спектрально-люминесцентные свойства соединений (V а,е,ж,з) и (VI в,ж,з,к,л,м) в этанольном растворе и в поликристаллах при комнатной температуре ^а.

№	Поглощение ($\lambda_{\text{макс.}}$, нм)	Флуоресценция ($\lambda_{\text{макс.}}$, нм)	
	этанол	этанол	поликристаллы
Vа	335 (0.21), 235 (1.0)	383 (сл)	410 (ср)
Ve	480 (1.0), 248 (0.46), 226 (0.57)	520 (сл)	692 (ср)
Vж	483 (1.0), 258 (0.16), 233 (0.14)	513 (сл)	648 (с)
Vз	385 (1.0), 248 (0.46)	394 (сл)	415,558 (ср)
VIв	350 (0.08), 326 (0.13) 283 (0.39), 224 (1.0)	381 (ср)	449 (с)
VIж	483 (1.0), 258 (0.16), 233 (0.14)	513 (сл)	648 (с)
VIз	350 (0.08), 325 (0.13) 283 (0.37), 224 (1.0)	380 (ср)	406 (с)
VIк	350 (0.09), 325 (0.15), 281 (0.41), 223 (1.0)	381 (ср)	395 (с)
VIл	350 (0.09), 325 (0.15), 282 (0.41), 225(1.0)	380 (ср)	409 (с)

Примечание ^а: все исследованные соединения в кристаллическом состоянии при комнатной температуре обладают флуоресценцией различной интенсивности. Регистрацию спектров флуоресценции проводили для соединений (V е,ж) при $\lambda_{\text{возб.}}$ 460 нм, а для всех остальных соединений - при $\lambda_{\text{возб.}}$ 340 нм. Интенсивной флуоресценцией (с) характеризуются соединения (V ж, VI в,ж,з,к,л). Остальные соединения обладают флуоресценцией средней (ср.) интенсивности. Максимумы спектров флуоресценции изменяются в широком спектральном диапазоне. Если для большинства поликристаллов флуоресценция характеризуется максимумами около 410 нм, то соединения (V е,ж) флуоресцируют в длинноволновой области при 645 и 692 нм (Рис. 7.).

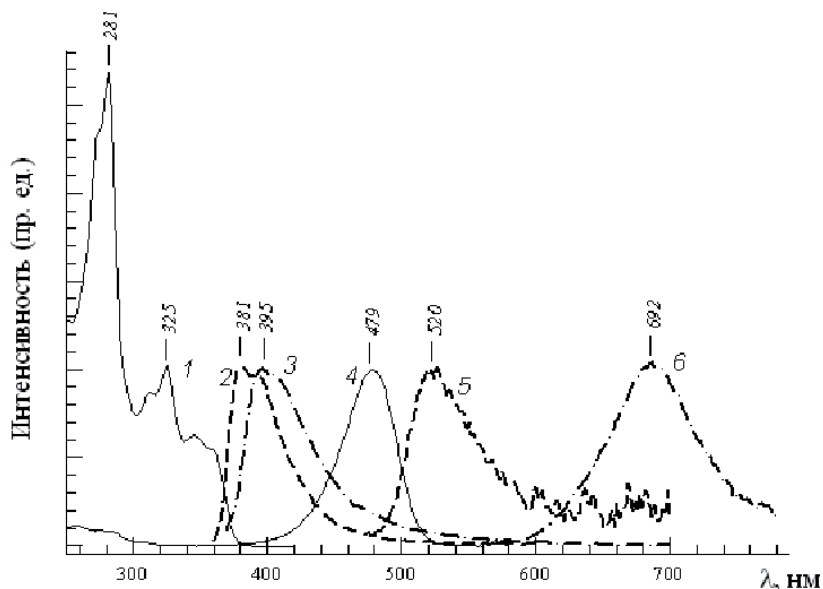


Рис. 7. Спектры поглощения (1, 4) и флуоресценции (2, 3, 5, 6) соединений (VI к) (1 - 3) и (V е) (4 - 6) в этаноле (1, 2, 4, 5) и поликристаллах (3, 6) при 293.

Соединения (V е, ж) в поликристаллическом состоянии обладают нелинейно-оптическими свойствами, то есть они способны преобразовывать частоту лазерного излучения. При возбуждении первой гармоникой излучения неодимового лазера АИГ (алюмоиттриевого граната): Nd^{3+} ($\lambda_{\text{возб.}}$ 1.06 мкм, $E_{\text{возб.}}$ 80 мДж, длительность импульса 20 нс) этих поликристаллических соединений обнаружена ярко красная флуоресценция с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 640$ нм (V ж) и тёмно красная флуоресценция с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 690$ нм (V ж). Эта флуоресценция возникает в результате одновременного поглощения двух фотонов с λ 1.06 мкм и является двухфотонно возбуждаемой.

Обнаруженный нелинейно-оптический эффект двухфотонного возбуждения для соединений (Ve, ж) позволяют рассматривать их в качестве перспективных материалов при создании элементов для визуализации невидимого ИК лазерного излучения.

Более подробно материалы подглавы 4.20. изложены в работе [328].

4.21. Трехкомпонентная конденсация кислоты Мелдрума, сложных эфиров ванилина и 2-нафтиламина

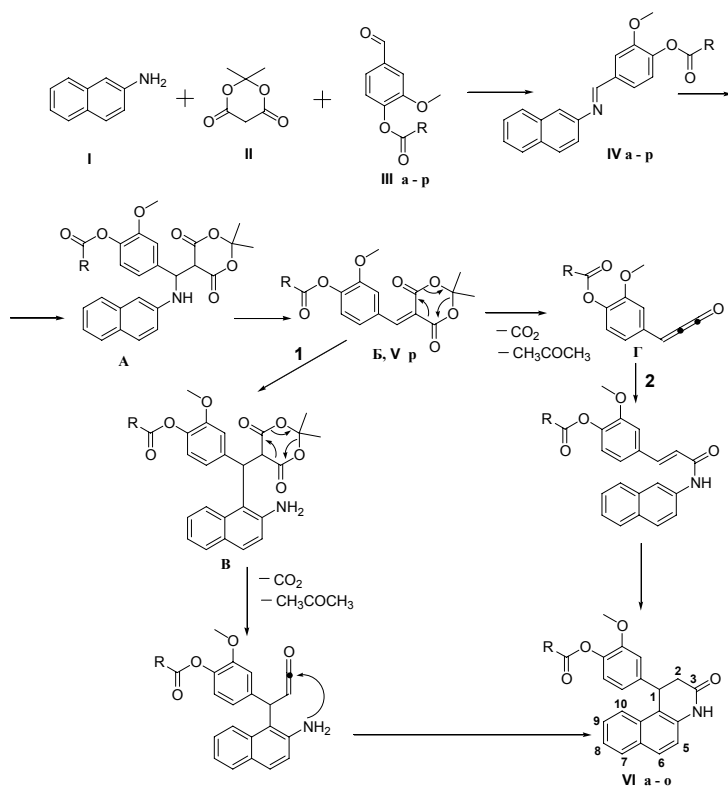
Было описано взаимодействие N-арилметил-2-нафтиламинов с 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом (кислота Мелдрума) и высказано предположение, что конечный продукт реакции – 3-арил-1,2,3,4-тетрагидробензо[*f*]хинолин-1-он получается в результате гетероциклизации 2-ариламинокетоенола, образовавшегося при присоединении кислоты Мелдрума к азометину и последующем декарбоксилировании соединения, содержащего диоксеновый цикл. В ходе дальнейших исследований было установлено, что при трехкомпонентной конденсации 2-нафтиламина, замещенных бензальдегидов и кислоты Мелдрума гетероциклизация идет через стадию присоединения кислоты Мелдрума к 2-нафтиламину с образованием енамина, который вступает в реакцию с бензальдегидом. Одновременно с образованием циклических продуктов конденсации происходит расщепление изопропилиденмалонатного цикла кислоты, что приводит к получению 1-арил-3-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[*f*]хинолинов.

Изучена трехкомпонентная конденсация 2-нафтиламина (I), кислоты Мелдрума (II) и сложных эфиров ванилина (III а-р). Поскольку в состав молекулы сложного эфира ванилина входит высокореакционная альдегидная группа, это соединение представляет интерес как структурный элемент синтеза конденсированных азотсодержащих гетероциклов ряда бензофенантридина и бензоакридина в изучаемых нами реакциях конденсации ароматических альдегидов с 2-нафтиламином и СН-кислотами. Являясь поставщиком ацилокси- и метоксифенольного заместителей метинового фрагмента в структуру азагетероциклов, эфиры ванилина играют исключительную роль в синтезе биологически активных соединений указанных классов — кардиопротекторов, ингибиторов ферментов, анальгетиков, препаратов с противо-опухолевой активностью и аналогов растительных алкалоидов ряда акридона [309]. Реакцию проводили при кипячении эквимольных количеств исходных соединений в спиртовом растворе в течение 0.5-3 ч.

Учитывая, что конечные продукты реакции идентифицированы как 2-метокси-4-(1,2,3,4-тетрагидро-3-оксобензо[*f*]хинолин-1-ил)фениловые эфиры карбоновых кислот (VI а-о) и основываясь на литературных данных о возможности генерации дикетена из 2-арилиденизопропилиденмалоната, в предлагаемой схеме механизма данной реакции можно определить два пути образования тетрагидробензо[*f*]хинолинов. Общей стадией для них будет образование оснований Шиффа (IV а-р) из 2-нафтиламина (I) и ванилиналканоев (III а-р). Далее следует нуклеофильное присоединение молекулы кислоты Мелдрума к атому углерода азометиновой связи основания Шиффа, π -электроны которого смещены к более электроотрицательному атому азота. Протон, который отщепляется от дикетона (II) и кватернизирует азометин,

увеличивая его электрофильные свойства, играет в этом случае роль катализатора. Образуемый в реакции 2-ариламинодикетон **A** в условиях реакции расщепляется на 2-нафтиламин (I) и 2-арилиденизопропилиденмалонат **B**.

Последний, имея положительный заряд на экзоциклическом углероде двойной связи $\text{Ar-C}=\text{C}$, способен к нуклеофильному присоединению 2-нафтиламина по α -углеродному атому с образованием промежуточного соединения **B** согласно направлению реакции 1. Дальнейшее преобразование продукта **B** с выделением углекислого газа и ацетона и гетероциклизацией приводит к конечным продуктам – производным тетрагидробензо[f]хинолина (VIa-o).



$\text{R} = \text{Me}$ (III a, IVa, VIa), C_2H_5 (III б, IVб, VIб), C_3H_7 (III в, IVв, VIв), $i\text{-C}_3\text{H}_7$ (III г, IVг, VIг), C_4H_9 (III д, IVд, VIд), $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (III е, IVе, VIе), C_6H_5 (III ж, IVж, VIж), $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (III з, IVз, VIз), $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (III и, IV и, VIи), $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (III к, IV к, VIк), $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (III л, IVл, VIл), $3\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (III м, IVм, VIм), $2,4\text{-ди-ClC}_6\text{H}_3$ (III н, IVн, VIн), $\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (III о, IVо, VIо), C_6H_{11} (III п), $\text{CH}_2\text{CCl}=\text{Cl}_2$ (III р, Vp).

На выход 2-метокситетрагидробензо[*f*]хинолиновых эфиров карбоновых кислот (VI а-о) оказывает влияние длина радикала кислотной компоненты сложного эфира. По мере увеличения его длины у ванилиновых эфиров алифатических кислот выход конечного продукта снижается от 80 до 52%, а с гексаноатом (III п) реакция вообще не идет. В реакциях с эфирами бензойных кислот электронная природа заместителя в бензольном ядре кислотной компоненты не оказывает существенного влияния на изменение положительного заряда экзоциклического углерода двойной связи из-за своей удаленности от реакционного центра. Вероятно, более значительную роль на выход продуктов в данной реакции играет пространственный фактор, и выход 2-метокси-4-(3-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[*f*]хинолин-1-ил)фениловых эфиров алифатических карбоновых кислот (VI а-е) выше чем выход 2-метокси-4-(3-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо-*f*]хинолин-1-ил)фениловых эфиров бензойных кислот (VI ж-о).

При кипячении смеси 2-нафтиламина, кислоты Мелдрума и 2-метокси-4-формил-фенил-3,4,4-трихлор-3-бутеноата (III р) в течение 1 ч единственным продуктом реакции неожиданно оказался 4-[(2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-илиден)метил]-2-метоксифенил 3,4,4-трихлор-3-бутеноат (V р).

Строение всех синтезированных соединений (V р, VI а-о) подтверждено методами ЯМР¹H и ИК спектроскопии, а также масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР ¹H 2-метокситетрагидробензо[*f*]хинолинилфениловых эфиров карбоновых кислот (VI а-о) выявлен сигнал протона при атоме C¹, который проявляется в виде дублета в области 4.92-5.09 м.д. и сигнал протона при атоме азота в виде синглета в области 10.20-10.48 м.д. Протоны при атоме C² проявляются в виде двух дублетов при 2.70-3.06 и 3.06-3.15 м.д. Сигналы ароматических протонов соединений (VI а-о) по положению и мультиплетности полностью соответствуют бензохинолиновой структуре.

Исследование ИК спектров соединений (VI а-о) показало наличие вторичной группы NH (полоса в области 3197-2962 см⁻¹), полос в области 1756-1603 см⁻¹ [амид (I)] и в области 1525-1465 см⁻¹ [амид (II)].

В масс-спектрах тетрагидробензо[*f*]хинолин-2-метоксифениловых эфиров карбоновых кислот (VI а-о) имеются пики молекулярных ионов M^+ ($I_{\text{отн.}}$ 20-50%), иона $[M-\text{MeO}-\text{RCOOC}_6\text{H}_3]^+$ с m/z 195 ($I_{\text{отн.}}$ 18-60%), который дает ион фрагментации $[\text{RCO}]^+$ с наибольшей интенсивностью (100%).

Более подробно материалы подглавы 4.21. изложены в работе [329].

4.22. Синтез гексагидробензо[а]акридиновых эфиров *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты

Производные карборановых полиэдрических кластерных систем представляют интерес для фармакокинетических исследований в области бор-нейтронозахватной терапии опухолевых заболеваний, радионуклидной диагностики и терапии. Представляется целесообразным получение новых гексагидробензо[а]акридиновых эфиров *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты для дальнейшего их изучения и скрининга в качестве противоопухолевых препаратов.

Каскадная гетероциклизация (циклоконденсации) с участием ароматических альдегидов, аминов и циклических β -дикетонов представляет собой удобный метод синтеза производных бензо[а]акридина, 4,7-фенантролина и других конденсированных азагетероциклов. В то же время в литературе нет сведений о конденсации азометинов, полученных из ванилинового и ванилалевого эфиров *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты и 1-или 2-нафтиламинов, с дикетонами. Аналоги соединений ряда гексагидробензо[*f*]хинолина, получаемые при такой конденсации и содержащие в качестве основного структурного фрагмента частично или полностью гидрированные фенантреновые или хинолиновые ядра, интенсивно исследуются в связи с канцерогенными, тератогенными и мутагенными свойствами полиядерных ароматических углеводов.

Изучена реакция азометинов, полученных из ванилинового и ванилалевого эфиров *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (I,II) и 1- и 2-нафтиламина, с 1,3-дикетонами. Целесообразность использования в данной реакции, в качестве альдегидного компонента, соединений (I, II) обусловлена следующими причинами: природные растительные фенолы - ванилин и ваниль служат удобным синтонами для конструирования биологически активных соединений и целенаправленного введения в их состав фармакофорных фрагментов, сложноэфирный фрагмент *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты также позволяет успешно строить молекулярный дизайн высокомолекулярных полиядерных соединений, содержащих различные функциональные группы [1-7].

Основания Шиффа (III-VI) получали по стандартной методике, кипячением эквимольных количеств ванилинового и ванилалевого эфиров *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты с 1- или 2-нафтиламином соответственно в метанольном растворе.

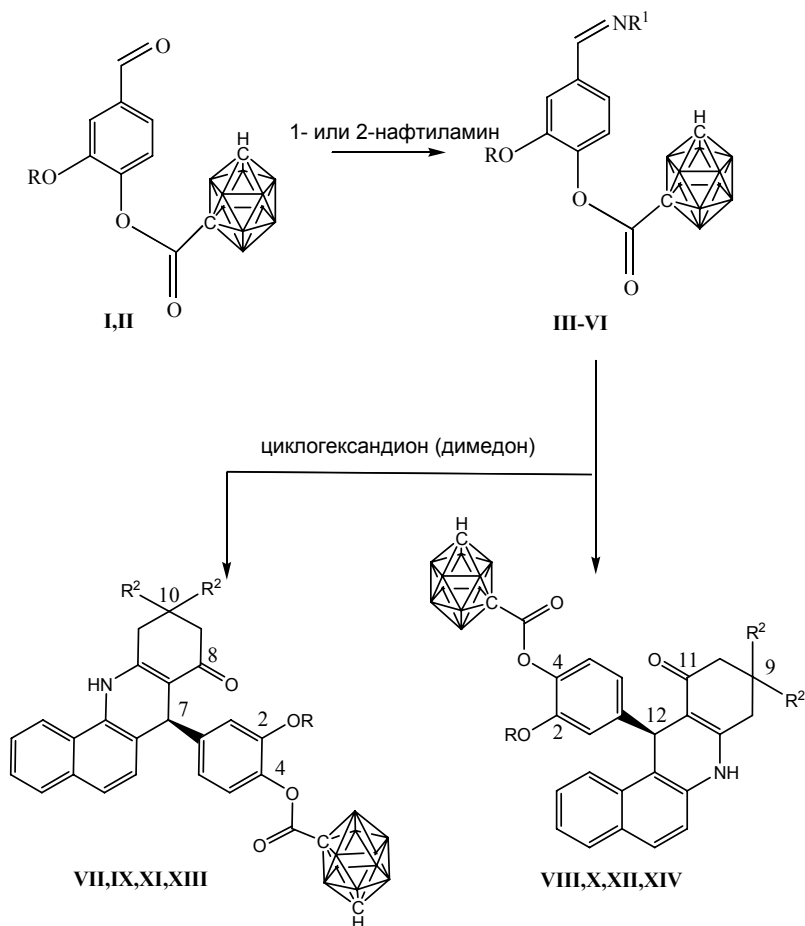
Полученные азометины (III-VI) вводили в реакцию с CH -кислотами - 1,3-циклогександионом и 5,5-диметил-1,3-циклогександионом (димедоном) – и получили соответствующие 4-(10,10- R^2 -8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-7-ил)-2- R -фениловые эфиры *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (VII,IX,XI,XII) и 4-(9,9- R^2 -11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2- R -фениловые эфиры *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (VIII,X,XII,XIV) с выходами от 36 до 50% в пересчете на

исходный дикетон. Образование производных гексагидробензо[*a*]акридина (VII-XIV) протекает при кипячении реагентов (10-15 мин). Даже при смягчении условий опыта, например, при сливании теплых спиртовых растворов исходных веществ, в течение 1 ч выпадают продукты циклизации. Легкость образования продуктов циклизации объясняется, вероятно, большой склонностью 1,3-дикетонов к енолизации.

Установлено, что циклические 1,3-дикетоны в среде безводного бензола находятся в основном в кетонной форме, поэтому можно было предположить изменение скорости реакции в среде бензола. Действительно, образование производных гексагидробензо[*a*]акридина происходит лишь только после полуторачасового кипячения в бензоле. Время начала образования продуктов реакции было легко установить: они не растворялись в спирте и в бензоле и выпадали в кристаллическом виде из горячего раствора. Эти данные свидетельствуют о зависимости процесса циклизации продуктов реакции от степени енолизации 1,3-дикетонов.

С целью увеличения выхода продуктов реакции (VII-XIV) и упрощения методики их получения, мы осуществили трехкомпонентную гетероциклизацию ванилинового и ванилалевого эфиров *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты (II) с 1- или 2-нафтиламином и 1,3-циклогександионом или димедоном. Реакцию проводили кипячением компонентов в бутанольном растворе. Образование производных гексагидробензо[*a*]акридина в этих условиях протекало за 5-10 мин.

Выходы продуктов реакции составляли от 49 до 59%. Как видно из полученных данных, проведение синтеза бензо[*a*]акридиновых эфиров *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты методом трехкомпонентной циклоконденсации являлось, в данном случае, предпочтительным. Производные гексагидробензо[*a*]акридина (VII-XIV) - окрашенные кристаллические соединения с четкой (около 300°C) температурой плавления.



$R^1 = 1-$ (III, IV) или 2-нафтиламин (V, VI); $R = CH_3$, $R^2 = H$ (VII, VIII); $R = C_2H_5$, $R^2 = H$ (IX, X); $R = CH_3$, $R^2 = CH_3$ (XI, XII); $R = C_2H_5$, $R^2 = CH_3$ (XIII, XIV).

Возможный механизм реакции трехкомпонентной циклоконденсации обсуждался нами неоднократно [309]. Наиболее вероятным представляется протекание реакции через стадию образования основания Манниха, которое в результате ретрогидридной перегруппировки трансформируется в 1,5-аминодикетонинтермедиат, гетероциклизация которого приводит к соединениям (VII-XIV).

Строение синтезированных соединений было установлено на основании данных ИК и ЯМР 1H спектроскопии. В ИК спектрах соединений (VII-XIV) в отличие от исходных азометинов (III-VI), пропадает полоса поглощения связи $CH=N$ и появляется несколько полос в области $3070-3350\text{ см}^{-1}$, соответствующих

колебаниям групп NH, а также пара полос с частотой ~ 1580 и 1600 см^{-1} , характерная для колебаний сопряженного кетонаминного фрагмента («винилог амида»). В спектрах ЯМР ^1H соединений (VII-XIV) характеристическими являются сигналы протонов при атоме $\text{C}^{(7)12}$ и группы NH, проявляющиеся в виде синглетов при 5.8 и 9.8 м.д., соответственно. Сигналы протонов группы $\text{CH}_{\text{карб.}}$ проявляются в виде уширенного синглета при 4.1 м.д. В спектрах соединений (VII,VIII,XI,XII) протоны метоксигруппы проявляются в виде синглета при 3.6 м.д., сигналы ароматических протонов находятся в интервале 6.5-8.0 м.д. Спектры гексагидробензо[а]акридинов (IX,X,XII,XIV) отличаются только наличием сигналов этокси группы при 1.1 т, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) и 3.9 м.д. (к, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$).

Гексагидробензо[а]акридиновые эфиры м-карборан-С-карбоновой кислоты (VII-XIV). а. Раствор 0.5 ммоль азометина (III-VI) и 0,5 ммоль 1,3-дикетона в 20 мл бутанола кипятили до выпадения осадка (около 10-15 мин). Осадок отфильтровывали, промывали горячим бензолом и высушивали.

б. Смесь 0.35 ммоль 1- или 2-нафтиламина и 0,35 ммоль соответствующего альдегида (I,II) в 20 мл бутанола кипятили 10 мин, затем реакционную смесь охлаждали и добавляли к ней 0.35 ммоль циклогексан-1,3-диона или димедона. Смесь кипятили до выпадения осадка (около 5 мин). Осадок обрабатывали, как описано выше.

4-(8-Оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-7-ил)-2-метоксифениловый эфир м-карборан-С-карбоновой кислоты (VII). Выход 50 (а) и 59% (б), т. пл. $\geq 340^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.8 м (2H, CH_2), 1.9 м (2H, CH_2), 2.0 м (2H, 2CH_2), 2.6 м (10H, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), 3.7 т (3H, CH_3O), 4.15 с (1H, $\text{CH}_{\text{карб.}}$), 5.8 с (1H, H^7), 6.5-8.0 м (9H_{аром.}), 9.9 с (1H, NH). Найдено, %: C 61.09; H 5.46; N 2.49. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{B}_{10}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 59.87; H 5.77; B 19.96; N 2.59.

4-(11-Оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-метоксифениловый эфир м-карборан-С-карбоновой кислоты (VIII). Выход 45 (а) и 56% (б), т. пл. $328-330^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.7 м (2H, CH_2), 1.9 м (2H, CH_2), 2.1 м (2H, 2CH_2), 2.6 м (10H, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), 3.7 т (3H, CH_3O), 4.15 с (1H, $\text{CH}_{\text{карб.}}$), 5.9 с (1H, H^{12}), 6.5-8.0 м (9H_{аром.}), 9.8 с (1H, NH). Найдено, %: C 59.71; H 5.49; B 19.86; N 2.38. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{B}_{10}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 59.87; H 5.77; B 19.96; N 2.59.

4-(8-Оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-7-ил)-2-этоксифениловый эфир м-карборан-С-карбоновой кислоты (IX). Выход 36 (а) и 49% (б), т. пл. $292-294^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.1 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.8 м (2H, CH_2), 2.0 м (2H, CH_2), 2.15 м (2H, 2CH_2), 2.6 м (10H, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), 3.95 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.15 с (1H, $\text{CH}_{\text{карб.}}$), 5.8 с (1H, H^7), 6.5-8.0 м (9H_{аром.}), 9.9 с (1H, NH). Найдено, %: C 60.39; H 5.40; N 2.39. $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{B}_{10}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 60.52; H 5.99; B 19.46; N 2.52.

4-(11-Оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-этоксифениловый эфир м-карборан-С-карбоновой кислоты (X). Выход 40 (а)

и 54% (б), т. пл. 328-330°C . Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.1 т (3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.8 м (2H, CH_2), 2.0 м (2H, CH_2), 2.15 м (2H, 2CH_2), 2.6 м (10H, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), 3.95 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.15 с (1H, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 5.8 с (1H, H^{I2}), 6.5-8.0 м (9H_{аром.}), 9.9 с (1H, NH). Найдено, %: C 60.41; H 5.77; N 2.41. $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{B}_{10}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 60.52; H 5.99; B 19.46; N 2.52.

4-(10,10-Диметил-8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-7-ил)-2-метоксифениловый эфир м-карборан-С-карбоновой кислоты (XI). Выход 43 (а) и 51% (б), т. пл. 292-294°C . Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.9 с (3H, CH_3), 1.0 с (3H, CH_3), 2.0 -2.4 м (4H, 2CH_2), 2.6 м (10H, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), 3.6 т (3H, CH_3O), 4.15 с (1H, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 5.9 с (1H, H^7), 6.5-8.0 м (9H_{аром.}), 9.4 с (1H, NH). Найдено, %: C 61.35; H 6.30; N 2.27. $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 61.14; H 6.19; B 18.98; N 2.46.

4-(9,9-Диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-метоксифениловый эфир м-карборан-С-карбоновой кислоты (XII). Выход 42 (а) и 56% (б), т. пл. 318-320°C . Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.9 с (3H, CH_3), 1.0 с (3H, CH_3), 2.0 -2.4 м (4H, 2CH_2), 2.6 м (10H, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), 3.6 т (3H, CH_3O), 4.2 с (1H, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 5.7 с (1H, H^{I2}), 6.60-8.0 м (9H_{аром.}), 9.9 с (1H, NH). Найдено, %: C 59.69; H 5.58; N 2.43. $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{O}_4\text{N}$. Вычислено, %: C 59.87; H 5.77; B 19.96; N 2.59.

4-(10,10-Диметил-8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-7-ил)-2-этоксифениловый эфир м-карборан-С-карбоновой кислоты (XIII). Выход 39 (а) и 50% (б), т. пл. 320°C . Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.9 с (3H, CH_3), 1.05 с (3H, CH_3), 1.15 т (3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.0 -2.4 м (4H, 2CH_2), 2.6 м (10H, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), 3.9 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.15 с (1H, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 6.0 с (1H, H^7), 6.5-8.0 м (9H_{аром.}), 9.2 с (1H, NH). Найдено, %: C 61.52; H 6.46; N 2.41. $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 61.37; H 6.39; B 19.46; N 2.52.

4-(9,9-Диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-этоксифениловый эфир м-карборан-С-карбоновой кислоты (XIV). Выход 45 (а) и 52% (б), т. пл. 340-342°C . Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.85 с (3H, CH_3), 1.0 с (3H, CH_3), 1.15 т (3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.0 -2.4 м (4H, 2CH_2), 2.6 м (10H, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), 3.9 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.2 с (1H, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 5.8 с (1H, H^{I2}), 6.60-8.0 м (9H_{аром.}), 9.8 с (1H, NH). Найдено, %: C 60.45; H 6.46; N 2.31. $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{O}_4\text{N}$. Вычислено, %: C 61.37; H 6.39; B 18.52; N 2.40.

Более подробно материалы подглавы 4.22. изложены в работах [101, 102].

Глава 5.

Аминовые соли карбоновых кислот и азотсодержащих производных сложных эфиров ванилинового ряда

5.1. Соли 3- и 4-азометинбензойных кислот и гетероциклических аминов

Поиск путей введения фармакофорных фрагментов в молекулы органических соединений позволяет целенаправленно регулировать их биологическую активность, прохождение через биологические мембраны, аффинность и специфическую сорбцию целевыми органеллами и специализированными живыми клетками-мишенями [7, 103].

Интерес к функционально замещенным аминовым и фосфиновым солям карбоновых кислот обусловлен их высокой физиологической активностью и возможностью использования в качестве лекарственных средств [330, 331].

В этой связи является перспективным получение новых потенциально биологически активных аминовых и фосфиновых солей ароматических 3- и 4-азометинбензойных кислот, синтезированных из природных растительных альдегидофенолов (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида – ванилина и 4-гидрокси-3-этоксibenзальдегида – ванилаля). В качестве исходных карбоновых кислот использовали:

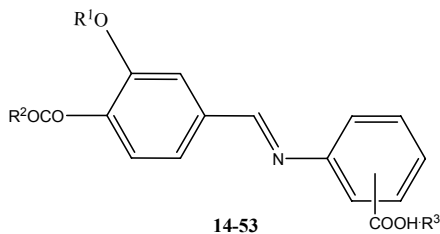
E-4-пропионилокси-3-метоксифенилметилден-(3-карбоксифенил)амин **1**, *E*-4-(2,4-дихлорбензоилокси)-3-метоксифенилметилден-(3-карбоксифенил)амин **2**, *E*-4-*n*-бутирилокси-3-этоксифенилметилден-(4-карбоксифенил)амин **3**, *E*-4-бензоилокси-3-этоксифенилметилден-(4-карбоксифенил)амин **4**, *E*-4-(4-метилбензоилокси)-3-этоксифенилметилден-(4-карбоксифенил)амин **5**. В качестве оснований были использованы: цетиламин **6**, 4-*N,N*-диметиламиноазобензол **7**, 2-нафтиламин **8**, 2-амино-5-метилпиридин **9**, 1,2,3-бензотриазол **10**, 8-гидроксихинолин **11**, 9-аминоакридин **12** и трифенилфосфин **13**.

Оптимальными условиями синтеза неизвестных ранее солей **14-53** служит взаимодействие карбоновых кислот **1-5** с основаниями **6-13**, взятыми в стехиометрических соотношениях 1:1, в среде абсолютного хлороформа. Реакция завершалась за 25-30 мин при температуре кипения растворителя. После удаления хлороформа в вакууме в течение 3-4 ч при нагревании не выше 35-40°C, выход солей **14-53** составил 93-96%.

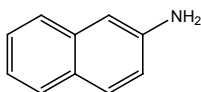
Соли **14-53** – бесцветные или окрашенные хрупкие кристаллические вещества, хорошо растворимые в хлороформе, ацетоне, диметилсульфоксиде. Они не гигроскопичны, хорошо хранятся в темноте в запаянных ампулах при 0-5°C. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектров и спектров ЯМР ¹H.

Полученные соли имеют следующую температуру плавления и состав: **14** – т. пл. 54°C, C₃₄H₅₂N₂O₅; **15** – т. пл. 108°C, C₃₂H₃₂N₄O₅; **16** – т. пл. 87°C, C₂₇H₂₆N₂O₅; **17** – т. пл. 93°C, C₂₄H₂₅N₃O₅; **18** – т. пл. 95°C, C₂₄H₂₂N₄O₅; **19** – т. пл. 73°C,

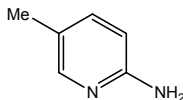
$C_{27}H_{24}N_2O_6$; **20** – т. пл. $215^{\circ}C$, $C_{31}H_{27}N_3O_5$; **21** – т. пл. $105^{\circ}C$, $C_{36}H_{32}NPO_5$; **22** – т. пл. $160^{\circ}C$, $C_{38}H_{50}Cl_2N_2O_5$; **23** – т. пл. $164^{\circ}C$, $C_{36}H_{30}Cl_2N_4O_5$; **24** – т. пл. $130^{\circ}C$, $C_{23}H_{24}Cl_2N_2O_5$; **25** – т. пл. $135^{\circ}C$, $C_{28}H_{23}Cl_2N_3O_5$; **26** – т. пл. $180^{\circ}C$, $C_{28}H_{20}Cl_2N_4O_5$; **27** – т. пл. $175^{\circ}C$, $C_{31}H_{22}Cl_2N_2O_6$; **28** – т. пл. $220^{\circ}C$, $C_{35}H_{25}Cl_2N_3O_5$; **29** – т. пл. $203^{\circ}C$, $C_{40}H_{30}Cl_2NPO_5$; **30** – т. пл. $58^{\circ}C$, $C_{36}H_{56}N_2O_5$; **31** – т. пл. $112^{\circ}C$, $C_{34}H_{36}N_4O_5$; **32** – т. пл. $107^{\circ}C$, $C_{30}H_{30}N_2O_5$; **33** – т. пл. $102^{\circ}C$, $C_{26}H_{29}N_3O_5$; **34** – т. пл. $135^{\circ}C$, $C_{26}H_{26}N_4O_5$; **35** – т. пл. $127^{\circ}C$, $C_{29}H_{28}N_2O_6$; **36** – т. пл. $222^{\circ}C$, $C_{33}H_{31}N_3O_5$; **37** – т. пл. $110^{\circ}C$, $C_{38}H_{36}NPO_5$; **38** – т. пл. $75^{\circ}C$, $C_{39}H_{54}N_2O_5$; **39** – т. пл. $190^{\circ}C$, $C_{37}H_{34}N_4O_5$; **40** – т. пл. $118^{\circ}C$, $C_{33}H_{28}N_2O_5$; **41** – т. пл. $110^{\circ}C$, $C_{29}H_{27}N_3O_5$; **42** – т. пл. $135^{\circ}C$, $C_{29}H_{24}N_4O_5$; **43** – т. пл. $212^{\circ}C$, $C_{32}H_{26}N_2O_6$; **44** – т. пл. $94^{\circ}C$, $C_{36}H_{29}N_3O_5$; **45** – т. пл. $208^{\circ}C$, $C_{41}H_{34}NPO_5$; **46** – т. пл. $72^{\circ}C$, $C_{40}H_{56}N_2O_5$; **47** – т. пл. $180^{\circ}C$, $C_{38}H_{36}N_4O_5$; **48** – т. пл. $104^{\circ}C$, $C_{34}H_{30}N_2O_5$; **49** – т. пл. $135^{\circ}C$, $C_{30}H_{29}N_3O_5$; **50** – т. пл. $125^{\circ}C$, $C_{30}H_{26}N_4O_5$; **51** – т. пл. $203^{\circ}C$, $C_{33}H_{28}N_2O_6$; **52** – т. пл. $245^{\circ}C$, $C_{37}H_{31}N_3O_5$; **53** – т. пл. $175^{\circ}C$, $C_{42}H_{36}NPO_5$.



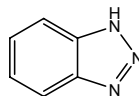
$R^1=Me$ **14-29**, **Et 30-53**; $R^2=Et$ **14-21**, $2,4-Cl_2C_6H_3$ **22-29**, Bu **30-37**, C_6H_5 **38-45**, $4-MeC_6H_4$ **46-53**;
 $3-C_6H_4COOHR^3$ **14-29**, $4-C_6H_4COOHR^3$ **30-53**;
 $R^3=Me(CH_2)_{15}NH_2$ **14, 22, 30, 38, 46**, $4-Me_2NC_6H_4N=NC_6H_5$ **15, 23, 31, 39, 47**,



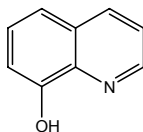
16, 24, 32, 40, 48



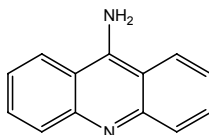
17, 25, 33, 41, 49



18, 26, 34, 42, 50



19, 27, 35, 43, 51



20, 28, 36, 44, 52



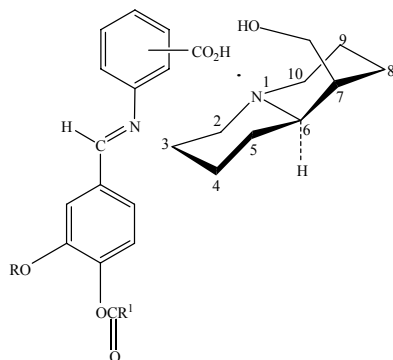
21, 29, 37, 45, 53

Более детально материалы подглавы 5.1. изложены в работе [104].

5.2. Соли лупинина и 3- и 4-азометинбензойных кислот – производных ванилина

Алкалоид лупинин (7а-гидроксиметил-*транс*-хинолизин) содержится в значительных количествах и добывается из среднеазиатского растения *Anabasis aphylla* L., относящегося к семейству *Chenopodiaceae* [332, 333]. Среди его известных производных наиболее изучены сложные эфиры, которые обладают выраженной противовирусной, противоопухолевой и гепатопротекторной активностью. Ряд эфиров лупинина проявили местноанестезирующее действие, антихолинэстеразную и противотуберкулезную активность [334].

Разработан удобный метод синтеза солей лупинина с рядом *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(3- или 4-карбоксифенил)аминов, ранее синтезированных конденсацией сложных эфиров ванилина и ваниляля с 3- и 4-аминобензойными кислотами [76, 77]. Неизвестные ранее соли лупинина с 3- или 4-азометинбензойными кислотами **1-46** получали твердофазной реакцией лупинина с *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(3- или 4-карбоксифенил)аминами, взятыми в стехиометрическом соотношении 1:1. Точные навески (0.0005 моль) исходных соединений тщательно растирали в агатовой ступке в течение 3-5 мин. В процессе растирания реакционной смеси, наблюдалось ее плавление, с последующим застыванием в виде однородной хрупкой пористой массы. Выход солей лупинина **1-46** количественный (99-100%), чистота полученных соединений составляла 98±1%.



3-CO₂H, R = Me, R¹ = Me **1**, Et **2**, Pr **3**, Me₂CH **4**, Me(CH₂)₈ **5**, Me(CH₂)₁₁ **6**, Me(CH₂)₁₆ **7**, H₂C=CMe **8**, 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂ **9**, C₆H₅ **10**, 4-MeC₆H₄ **11**, 2-ClC₆H₄ **12**, 2,4-Cl₂C₆H₃ **13**, 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂ **14**, 4-BrC₆H₄ **15**; R = Et, R¹ = Et **16**, Pr **17**, Me₂CH **18**, Me₂CHCH₂ **19**, C₆H₅ **20**, 4-MeC₆H₄ **21**, 2-ClC₆H₄ **22**, 4-ClC₆H₄ **23**; 4-CO₂H, R = Me, R¹ = Me **24**, Et **25**, Pr **26**, Me₂CH **27**, Me(CH₂)₆ **28**, Me(CH₂)₈ **29**, Me(CH₂)₁₆ **30**, H₂C=CMe **31**, C₆H₅CHMeCH₂ **32**, 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂ **33**, C₆H₅ **34**, 4-MeC₆H₄ **35**, 4-ClC₆H₄ **36**, 2,4-Cl₂C₆H₃ **37**, 2,4-Cl₂C₆H₃OCH₂ **38**, 4-BrC₆H₄ **39**, 3-

$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ **40**; R = Et, $\text{R}^1 = \text{Me}$ **41**, Et **42**, Me_2CH **43**, Me_2CHCH_2 **44**, $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ **45**, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ **46**.

Полученные соли имеют следующую температуру плавления и состав: **1** - т. пл. 109°C , $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$; **2** - т. пл. 72°C , $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$; **3** - т. пл. 63°C , $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$; **4** - т. пл. 73°C , $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$; **5** - т. пл. 28°C , $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6$; **6** - т. пл. 34°C , $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_6$; **7** - т. пл. 47°C , $\text{C}_{43}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_6$; **8** - т. пл. 72°C , $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$; **9** - т. пл. 68°C , $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_7$; **10** - т. пл. 104°C , $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$; **11** - т. пл. 88°C , $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$; **12** - т. пл. 84°C , $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_6$; **13** - т. пл. 104°C , $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$; **14** - т. пл. 95°C , $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_7$; **15** - т. пл. 77°C , $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{BrN}_2\text{O}_6$; **16** - т. пл. 68°C , $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$; **17** - т. пл. 69°C , $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$; **18** - т. пл. 69°C , $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$; **19** - т. пл. 76°C , $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$; **20** - т. пл. 77°C , $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$; **21** - т. пл. 84°C , $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$; **22** - т. пл. 106°C , $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_6$; **23** - т. пл. 75°C , $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_6$; **24** - т. пл. 78°C , $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$; **25** - т. пл. 76°C , $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$; **26** - т. пл. 65°C , $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$; **27** - т. пл. 84°C , $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$; **28** - т. пл. 70°C , $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6$; **29** - т. пл. 53°C , $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6$; **30** - т. пл. 57°C , $\text{C}_{43}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_6$; **31** - т. пл. 83°C , $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$; **32** - т. пл. 74°C , $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$; **33** - т. пл. 84°C , $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_7$; **34** - т. пл. 114°C , $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$; **35** - т. пл. 75°C , $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$; **36** - т. пл. 96°C , $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_6$; **37** - т. пл. 86°C , $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$; **38** - т. пл. 108°C , $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_7$; **39** - т. пл. 95°C , $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{BrN}_2\text{O}_6$; **40** - т. пл. 150°C , $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_8$; **41** - т. пл. 88°C , $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$; **42** - т. пл. 72°C , $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$; **43** - т. пл. 72°C , $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$; **44** - т. пл. 75°C , $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$; **45** - т. пл. 70°C , $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_6$; **46** - т. пл. 172°C , $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_6$.

Соли **1-46** - бесцветные или слабоокрашенные кристаллические вещества, хорошо растворимые в диметилсульфоксиде, спиртах C_{1-4} , ацетоне, бензоле, хлороформе и плохо растворимые в воде. Соли гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при $0-5^\circ\text{C}$ в темноте.

Строение синтезированных солей **1-46** подтверждено данными элементного анализа, ИК-, УФ- и ЯМР ^1H спектров.

В ИК спектрах соединений **1-46** присутствуют следующие полосы поглощения (ν , cm^{-1}): 3450-3200 (ОН), 3100-3000 (CH_{Ar}), 2960-2850 (CH_{Alk}), 1730-1765 (C=O сложнэфирной группы), 1629-1627 (C=N), 1600-1380 (Ar), 1300-1000 (C-O), 830-690 (CH_{Ar}). Образование солей **1-46** подтверждалось исчезновением в их спектрах полосы поглощения 1700-1695 (C=O карбоксильной группы), присутствовавшей в исходных *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(3- или 4-карбоксифенил)аминах [76, 77].

В УФ спектрах солей **1-46**, записанных в метаноле ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 214 (23000), 247 (9000), 265 (9000), 312 (8000) **1-23**; 203 (29000), 218 (22000), 277 (18000), 320 (8000) **24-46**, обусловленные *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(3- или 4-карбоксифенил)аминовыми фрагментами [76, 77].

В ЯМР ^1H спектрах солей **1-46** (CDCl_3 , δ , м.д.), циклоалифатические сигналы лупинина располагаются в области 1.20-4.20. В полученных солях **1-46** сохраняется пространственная конфигурация исходного лупинина с

аксиальным расположением оксиметильной группы при C-7, в отличие от производных синтезированных при его взаимодействии с иодистым метилом [333]. *транс*-Хинолизидиновая структура соединений **1-46** подтверждена данными ЯМР ^1H спектроскопии. В спектрах солей лупинина имеется сигнал в виде дублета с химическим сдвигом 3.70 и КССВ 6 Гц, соответствующий протонам метиленовой группы CH_2OH , а также сигнал в виде дублета триплетов при 2.65 (^2J 12 Гц, ^3J 4 Гц). Интегральная интенсивность этого сигнала, соответствующая двум протонам, указывает на наличие в молекуле лишь двух экваториально ориентированных протонов в α -положении к атому азота. Аксиально расположенные протоны проявляются в более сильном поле (~2.15, мультиплет 3H). В случае изменения конфигурации исходного лупинина на *цис*-хинолизидиновую структуру, в спектре имелся бы слабopольный сигнал трех экваториально ориентированных протонов. В спектрах ЯМР ^1H азометинoв **1-15**, **24-40** сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3.90-3.92, в спектрах соединений **16-23**, **41-46** сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 1.40-1.70 (Me) и квартета - 4.00-4.50 (CH_2). Сигналы ароматических протонов азометинoв **1-46** располагаются в виде мультиплета области 6.90-8.10, протоны азометинoвой группы ($\text{HC}=\text{N}$) проявляются в виде синглетов при 8.45-8.55, что характерно для *E*-изомеров азометинoв [5,6]. Образование солей **1-46** подтверждалось исчезновением в их спектрах узких сигналов протонов (COOH), присутствовавших в исходных *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметилeн(3- или 4-карбокcифенил)аминaх в области 9.90-10.10 [76, 77]. В соединениях **1-46** присутствуют сигналы $[\text{NH}]^+$ в виде уширенных синглетов в области 7.10-8.00, которые накладываются на сигналы ароматических протонов.

С целью изучения устойчивости синтезированных солей лупинина с *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметилeн(3- или 4-карбокcифенил)аминaми **1-46**, нами были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f , ккал/моль) лупинина, солей **1**, **16**, **24**, **42** и соответствующих азометинбензойных кислот. Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения MNDO PM3 по программе GAMESS [178]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов. Были получены следующие значения (H_f) для изученных солей [в скобках приведены значения, полученные путем арифметического суммирования теплот образования лупинина (-70.7) и соответствующих азометинбензойных кислот]: -211.7 (-208.6) **1**, -221.7 (-220.5) **16**, -213.6 (-208.8) **24**, -222.8 (-220.1) **42**. Квантово-химические расчеты показали, что тепловой эффект солеобразования составляет от -1.2 до -4.8 ккал/моль, причем наблюдается тенденция к его снижению при переходе от простых к более сложным представителям данных гомологических рядов.

Полученные соли лупинина **1-46** исследованы на антимикробную активность против штамма возбудителя туберкулеза *Mycobacterium tuberculosis* $H_{37}R_v$.

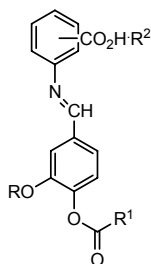
Более детально материалы подглавы 5.2. изложены в работах [49, 105].

5.3. Соли 3- и 4-азометинбензойных кислот и производных алкалоидов

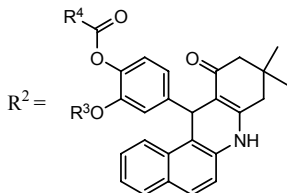
Интерес к аминным солям органических кислот постоянно растет [103]. Это обусловлено высокой биологической активностью, выявленной у различных представителей этого класса соединений. Установлено, что аминные соли ряда фармакофорных карбоновых кислот проявляют антимикробную, противотуберкулезную и противоопухолевую активность [336].

Разработан препаративный синтез солей азометинкарбоновых кислот и некоторых гетероциклических аминов, относящихся к ряду алкалоидов группы акридона и алкалоида соласодина. Следует отметить, что исходные азометинкарбоновые кислоты и гетероциклические амины группы акридона являются соединениями, синтезированными на основе доступных природных альдегидофенолов - ванилина и ванилаля. Подобраны оптимальные условия получения ранее не описанных аминных солей **1-110** взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях 1:1 азометинкарбоновых кислот и гетероциклических аминов в среде абсолютного хлороформа. Реакцию проводили при кипячении в течение 10-15 мин. После удаления хлороформа в вакууме, выход солей **1-110** составил 93-95%. Полученные соли **1-110** - бесцветные или слабоокрашенные хрупкие кристаллические вещества, растворимые в хлороформе, ацетоне и диметилсульфоксиде, и не растворимые в воде. Они не гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0-5°C в темноте. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ЯМР ^1H и ИК спектров.

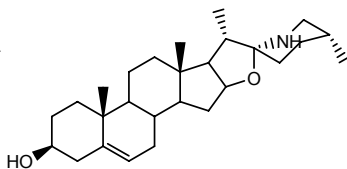
В ИК спектрах полученных соединений **1-110**, записанных в таблетках в KBr на ИК Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nicolet, присутствуют полосы поглощения, подтверждающие их структуру (ν , cm^{-1}): 3273 \pm 3 (NH); 3090 \pm 3, 3065 \pm 5, 3050 \pm 5, 3010 \pm 5 (CH_{Ar}); 2960 \pm 5, 2925 \pm 5, 2900 \pm 5, 2870 \pm 5, 2855 \pm 5 (CH_{Alk}); 1765 \pm 35 [(C=O)O]; 1685 \pm 5 (C=O); 1630 \pm 1 (C=N); 1600 \pm 3, 1582 \pm 5, 1510 \pm 5, 1490 \pm 5, 1467 \pm 5, 1417 \pm 5, 1400 \pm 5, 1382 \pm 5, 1365 \pm 5 (Ar); 1270 \pm 10, 1205 \pm 5, 1120 \pm 10, 1035 \pm 5 (C-O); 820-670 (CH_{Ar}). В ЯМР ^1H спектрах аминных солей азометинкарбоновых кислот, записанных для 5% растворов в CDCl_3 (внутренний стандарт - TMC) на спектрометре BS-587A (100 МГц, Tesla), идентифицированы сигналы следующих функциональных групп (δ , м.д.): 3.80-3.95 с (MeO), 1.20-1.60 т и 3.90-4.40 к (EtO), 0.90-1.30 с и с (Me_2C), 5.85-6.00 с (CH), 6.20-8.40 м (H_{Ar}), 8.45-8.55 с (HC=N), 8.80-9.10 уш. с [NH_2] $^+$.



1-110



**1-10, 12-21, 23-32,
34-43, 45-54, 56-65,
67-76, 78-87, 89-98,
100-109**



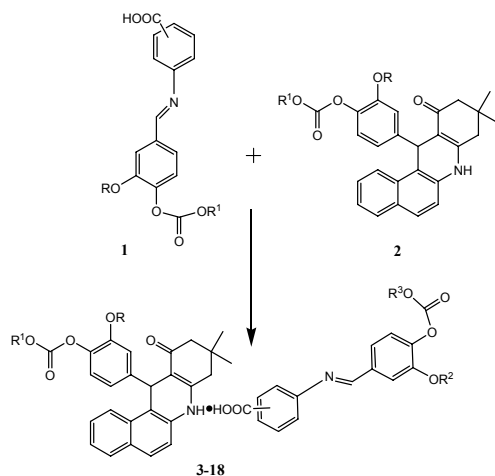
**11, 22, 33, 44, 55, 66,
77, 88, 99, 110**

3-(CO₂H), R = Me, R¹ = Me(CH₂)₈, R³ = Me, R⁴ = Me **1**; Me(CH₂)₂ **2**; Me(CH₂)₃ **3**; Me(CH₂)₄ **4**; Me(CH₂)₅ **5**; Me₂CH **6**; 2-C₆H₄Cl **7**; R³ = Et, R⁴ = Me **8**; Me(CH₂)₂ **9**; Me₂CH **10**; R¹ = Me(CH₂)₁₁, R³ = Me, R⁴ = Me **12**; Me(CH₂)₂ **13**; Me(CH₂)₃ **14**; Me(CH₂)₄ **15**; Me(CH₂)₅ **16**; Me₂CH **17**; 2-C₆H₄Cl **18**; R³ = Et, R⁴ = Me **19**; Me(CH₂)₂ **20**; Me₂CH **21**; R¹ = Me(CH₂)₁₆, R³ = Me, R⁴ = Me **23**; Me(CH₂)₂ **24**; Me(CH₂)₃ **25**; Me(CH₂)₄ **26**; Me(CH₂)₅ **27**; Me₂CH **28**; 2-C₆H₄Cl **29**; R³ = Et, R⁴ = Me **30**; Me(CH₂)₂ **31**; Me₂CH **32**; R¹ = C₆H₅, R³ = Me, R⁴ = Me **34**; Me(CH₂)₂ **35**; Me(CH₂)₃ **36**; Me(CH₂)₄ **37**; Me(CH₂)₅ **38**; Me₂CH **39**; 2-C₆H₄Cl **40**; R³ = Et, R⁴ = Me **41**; Me(CH₂)₂ **42**; Me₂CH **43**; R = Et, R¹ = 4-C₆H₄Cl, R³ = Me, R⁴ = Me **45**; Me(CH₂)₂ **46**; Me(CH₂)₃ **47**; Me(CH₂)₄ **48**; Me(CH₂)₅ **49**; Me₂CH **50**; 2-C₆H₄Cl **51**; R³ = Et, R⁴ = Me **52**; Me(CH₂)₂ **53**; Me₂CH **54**; 4-(CO₂H), R = Me, R¹ = Me(CH₂)₂, R³ = Me, R⁴ = Me **56**; Me(CH₂)₂ **57**; Me(CH₂)₃ **58**; Me(CH₂)₄ **59**; Me(CH₂)₅ **60**; Me₂CH **61**; 2-C₆H₄Cl **62**; R³ = Et, R⁴ = Me **63**; Me(CH₂)₂ **64**; Me₂CH **65**; R¹ = Me₂CH, R³ = Me, R⁴ = Me **67**; Me(CH₂)₂ **68**; Me(CH₂)₃ **69**; Me(CH₂)₄ **70**; Me(CH₂)₅ **71**; Me₂CH **72**; 2-C₆H₄Cl **73**; R³ = Et, R⁴ = Me **74**; Me(CH₂)₂ **75**; Me₂CH **76**; R¹ = 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂, R³ = Me, R⁴ = Me **78**; Me(CH₂)₂ **79**; Me(CH₂)₃ **80**; Me(CH₂)₄ **81**; Me(CH₂)₅ **82**; Me₂CH **83**; 2-C₆H₄Cl **84**; R³ = Et, R⁴ = Me **85**; Me(CH₂)₂ **86**; Me₂CH **87**; R = Et, R¹ = Me₂CH, R³ = Me, R⁴ = Me **89**; Me(CH₂)₂ **90**; Me(CH₂)₃ **91**; Me(CH₂)₄ **92**; Me(CH₂)₅ **93**; Me₂CH **94**; 2-C₆H₄Cl **95**; R³ = Et, R⁴ = Me **96**; Me(CH₂)₂ **97**; Me₂CH **98**; R¹ = Me₂CHCH₂, R³ = Me, R⁴ = Me **100**; Me(CH₂)₂ **101**; Me(CH₂)₃ **102**; Me(CH₂)₄ **103**; Me(CH₂)₅ **104**; Me₂CH **105**; 2-C₆H₄Cl **106**; R³ = Et, R⁴ = Me **107**; Me(CH₂)₂ **108**; Me₂CH **109**.

Полученные аминовые соли азометинкарбоновых кислот **1-110** имеют следующую температуру плавления и состав: **1** - т. пл. 110°C, C₅₃H₅₈N₂O₉; **2** - т. пл. 101°C, C₅₅H₆₂N₂O₉; **3** - т. пл. 97°C, C₅₆H₆₄N₂O₉; **4** - т. пл. 103°C, C₅₇H₆₆N₂O₉; **5** - т. пл. 97°C, C₅₈H₆₈N₂O₉; **6** - т. пл. 98°C, C₅₅H₆₂N₂O₉; **7** - т. пл. 108°C, C₅₈H₅₉ClN₂O₉; **8** - т. пл. 112°C, C₅₄H₆₀N₂O₉; **9** - т. пл. 104°C, C₅₆H₆₄N₂O₉; **10** - т. пл. 105°C, C₅₆H₆₄N₂O₉; **11** - т. пл. 86°C, C₅₂H₇₄N₂O₇; **12** - т. пл. 82°C, C₅₆H₆₄N₂O₉; **13** - т. пл. 93°C, C₅₈H₆₈N₂O₉; **14** - т. пл. 75°C, C₅₉H₇₀N₂O₉; **15** - т. пл. 99°C, C₆₀H₇₂N₂O₉; **16** - т. пл. 73°C, C₆₁H₇₄N₂O₉; **17** - т. пл. 74°C, C₅₈H₆₈N₂O₉; **18** - т. пл. 71°C, C₆₁H₆₅ClN₂O₉;

19 - т. пл. 64°C, C₅₇H₆₆N₂O₉; **20** - т. пл. 63°C, C₅₉H₇₀N₂O₉; **21** - т. пл. 60°C, C₅₉H₇₀N₂O₉; **22** - т. пл. 58°C, C₅₅H₈₀N₂O₇; **23** - т. пл. 77°C, C₆₁H₇₄N₂O₉; **24** - т. пл. 73°C, C₆₃H₇₈N₂O₉; **25** - т. пл. 75°C, C₆₄H₈₀N₂O₉; **26** - т. пл. 76°C, C₆₅H₈₂N₂O₉; **27** - т. пл. 78°C, C₆₆H₈₄N₂O₉; **28** - т. пл. 86°C, C₆₃H₇₈N₂O₉; **29** - т. пл. 89°C, C₆₆H₇₅ClN₂O₉; **30** - т. пл. 79°C, C₆₂H₇₆N₂O₉; **31** - т. пл. 82°C, C₆₄H₈₀N₂O₉; **32** - т. пл. 80°C, C₆₄H₈₀N₂O₉; **33** - т. пл. 77°C, C₆₀H₉₀N₂O₇; **34** - т. пл. 176°C, C₅₀H₄₄N₂O₉; **35** - т. пл. 178°C, C₅₂H₄₈N₂O₉; **36** - т. пл. 167°C, C₅₃H₅₀N₂O₉; **37** - т. пл. 161°C, C₅₄H₅₂N₂O₉; **38** - т. пл. 154°C, C₅₅H₅₄N₂O₉; **39** - т. пл. 168°C, C₅₂H₄₈N₂O₉; **40** - т. пл. 179°C, C₅₅H₄₅ClN₂O₉; **41** - т. пл. 173°C, C₅₁H₄₆N₂O₉; **42** - т. пл. 166°C, C₅₃H₅₀N₂O₉; **43** - т. пл. 174°C, C₅₃H₅₀N₂O₉; **44** - т. пл. 151°C, C₄₉H₆₀N₂O₇; **45** - т. пл. 196°C, C₅₁H₄₅ClN₂O₉; **46** - т. пл. 192°C, C₅₃H₄₉ClN₂O₉; **47** - т. пл. 186°C, C₅₄H₅₁ClN₂O₉; **48** - т. пл. 156°C, C₅₅H₅₃ClN₂O₉; **49** - т. пл. 152°C, C₅₆H₅₅ClN₂O₉; **50** - т. пл. 188°C, C₅₃H₄₉ClN₂O₉; **51** - т. пл. 204°C, C₅₆H₄₆Cl₂N₂O₉; **52** - т. пл. 195°C, C₅₂H₄₇ClN₂O₉; **53** - т. пл. 186°C, C₅₄H₅₁ClN₂O₉; **54** - т. пл. 194°C, C₅₄H₅₁ClN₂O₉; **55** - т. пл. 145°C, C₅₀H₆₁ClN₂O₇; **56** - т. пл. 155°C, C₄₇H₄₆N₂O₉; **57** - т. пл. 157°C, C₄₉H₅₀N₂O₉; **58** - т. пл. 163°C, C₅₀H₅₂N₂O₉; **59** - т. пл. 158°C, C₅₁H₅₄N₂O₉; **60** - т. пл. 143°C, C₅₂H₅₆N₂O₉; **61** - т. пл. 160°C, C₄₉H₅₀N₂O₉; **62** - т. пл. 170°C, C₅₂H₄₇ClN₂O₉; **63** - т. пл. 154°C, C₄₈H₄₈N₂O₉; **64** - т. пл. 154°C, C₅₀H₅₂N₂O₉; **65** - т. пл. 160°C, C₅₀H₅₂N₂O₉; **66** - т. пл. 128°C, C₄₆H₆₂N₂O₇; **67** - т. пл. 172°C, C₄₇H₄₆N₂O₉; **68** - т. пл. 174°C, C₄₉H₅₀N₂O₉; **69** - т. пл. 173°C, C₅₀H₅₂N₂O₉; **70** - т. пл. 160°C, C₅₁H₅₄N₂O₉; **71** - т. пл. 149°C, C₅₂H₅₆N₂O₉; **72** - т. пл. 167°C, C₄₉H₅₀N₂O₉; **73** - т. пл. 181°C, C₅₂H₄₇ClN₂O₉; **74** - т. пл. 172°C, C₄₈H₄₈N₂O₉; **75** - т. пл. 165°C, C₅₀H₅₂N₂O₉; **76** - т. пл. 168°C, C₅₀H₅₂N₂O₉; **77** - т. пл. 140°C, C₄₆H₆₂N₂O₇; **78** - т. пл. 221°C, C₅₃H₅₀N₂O₁₀; **79** - т. пл. 212°C, C₅₅H₅₄N₂O₁₀; **80** - т. пл. 206°C, C₅₆H₅₆N₂O₁₀; **81** - т. пл. 194°C, C₅₇H₅₈N₂O₁₀; **82** - т. пл. 178°C, C₅₈H₆₀N₂O₁₀; **83** - т. пл. 208°C, C₅₅H₅₄N₂O₁₀; **84** - т. пл. 220°C, C₅₈H₅₁ClN₂O₁₀; **85** - т. пл. 214°C, C₅₄H₅₂N₂O₁₀; **86** - т. пл. 203°C, C₅₆H₅₆N₂O₁₀; **87** - т. пл. 211°C, C₅₆H₅₆N₂O₁₀; **88** - т. пл. 182°C, C₅₂H₆₆N₂O₈; **89** - т. пл. 192°C, C₄₈H₄₈N₂O₉; **90** - т. пл. 194°C, C₅₀H₅₂N₂O₉; **91** - т. пл. 170°C, C₅₁H₅₄N₂O₉; **92** - т. пл. 172°C, C₅₂H₅₆N₂O₉; **93** - т. пл. 153°C, C₅₃H₅₈N₂O₉; **94** - т. пл. 183°C, C₅₀H₅₂N₂O₉; **95** - т. пл. 185°C, C₅₃H₄₉ClN₂O₉; **96** - т. пл. 188°C, C₄₉H₅₀N₂O₉; **97** - т. пл. 176°C, C₅₁H₅₄N₂O₉; **98** - т. пл. 183°C, C₅₁H₅₄N₂O₉; **99** - т. пл. 130°C, C₄₇H₆₄N₂O₇; **100** - т. пл. 162°C, C₄₉H₅₀N₂O₉; **101** - т. пл. 154°C, C₅₁H₅₄N₂O₉; **102** - т. пл. 157°C, C₅₂H₅₆N₂O₉; **103** - т. пл. 150°C, C₅₃H₅₈N₂O₉; **104** - т. пл. 140°C, C₅₄H₆₀N₂O₉; **105** - т. пл. 158°C, C₅₁H₅₄N₂O₉; **106** - т. пл. 165°C, C₅₄H₅₁ClN₂O₉; **107** - т. пл. 156°C, C₅₀H₅₂N₂O₉; **108** - т. пл. 158°C, C₅₂H₅₆N₂O₉; **109** - т. пл. 155°C, C₅₂H₅₆N₂O₉; **110** - т. пл. 122°C, C₄₈H₆₆N₂O₇.

Аналогично были синтезированы аминовые соли (**3-18**) – производные метил- и этилкарбонатов.



3-18

3-COOH, R = R¹ = R² = R³ = Me (**3**), 3-COOH, R = R¹ = Me, R² = Et, R³ = Me (**4**), 4-COOH, R = R¹ = R² = Me, R³ = Et (**5**), 4-COOH, R = R¹ = Me, R² = R³ = Et (**6**), 3-COOH, R = Me, R¹ = Et, R² = R³ = Me (**7**), 3-COOH, R = Me, R¹ = R² = Et, R³ = Me (**8**), 4-COOH, R = Me, R¹ = Et, R² = Me, R³ = Et (**9**), 4-COOH, R = Me, R¹ = R² = R³ = Et (**10**), 3-COOH, R = Et, R¹ = R² = R³ = Me (**11**), 3-COOH, R = Et, R¹ = Me, R² = Et, R³ = Me (**12**), 4-COOH, R = Et, R¹ = R² = Me, R³ = Et (**13**), 4-COOH, R = Et, R¹ = Me, R² = R³ = Et (**14**), 3-COOH, R = R¹ = Et, R² = R³ = Me (**15**), 3-COOH, R = R¹ = R² = Et, R³ = Me (**16**), 4-COOH, R = R¹ = Et, R² = Me, R³ = Et (**17**), 4-COOH, R = R¹ = R² = R³ = Et (**18**).

Бензо[а]акридоны (**2**) при взаимодействии с азометинсодержащими карбоновыми кислотами (**1**) в среде абсолютного хлороформа, образуют с высокими выходами 92-96% соответствующие аминовые соли (**3-18**) (Таблица 54.). Неизвестные ранее соли (**3-18**) получали взаимодействием соответствующих кислот (**1**) с бензо[а]акридонами (**2**), взятыми в стехиометрическом соотношении 1:1. Реакция завершалась за 10-15 мин при температуре кипения растворителя (хлороформ).

В ИК спектрах аминовых солей (**3-18**) присутствуют все характеристические полосы поглощения исходных карбоновых кислот (**1**) и гетероциклических оснований (**2**). Наблюдается заметное снижение интенсивности полос поглощения карбоксильной группы (C=O) и (NH) по сравнению с исходными соединениями, что обусловлено эффектом солеобразования. УФ спектры аминовых солей имеют следующие максимумы поглощения – у солей бензо[а]акридонов и азометин-3-карбоновых кислот (**3,4,7,8,11,12,15,16**) [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 217 (58000), 231 (61000), 265 (25000), 280 (27000), 292 (27000), 325 (15000), 338 (15000), 370 (15000); у солей азометин-4-карбоновых кислот (**5,6,9,10,13,14,17,18**): 207 (76000), 216 (80000), 231 (80000), 281 (58000), 292 (62000), 326 (21000), 336 (22000), 375 (18000).

Таблица 54.

Физико-химические свойства, данные элементного анализа аминокислотных солей **3-18**.

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Формула
			С	Н	Н	
3	94	140-141	68.82	5.51	3.40	C ₄₅ H ₄₂ N ₂ O ₁₁
4	96	154-155	69.22	5.68	3.21	C ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₁
5	95	183-184	69.15	5.61	3.32	C ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₁
6	92	149-150	69.38	5.80	3.25	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁
7	93	138-139	69.24	5.65	3.38	C ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₁
8	94	122-123	69.43	5.81	3.27	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁
9	96	180-181	69.39	5.70	3.20	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁
10	95	139-140	69.84	6.03	3.05	C ₄₈ H ₄₈ N ₂ O ₁₁
11	93	138-139	69.15	5.62	3.30	C ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₁
12	95	123-124	69.44	5.80	3.19	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁
13	94	182-183	69.50	5.77	3.21	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁
14	94	144-145	69.83	5.92	3.12	C ₄₈ H ₄₈ N ₂ O ₁₁
15	95	146-147	69.42	5.82	3.33	C ₄₇ H ₄₆ N ₂ O ₁₁
16	96	140-141	69.70	6.00	3.14	C ₄₈ H ₄₈ N ₂ O ₁₁
17	94	184-185	69.76	5.90	3.07	C ₄₈ H ₄₈ N ₂ O ₁₁
18	93	154-155	70.05	6.15	3.18	C ₄₉ H ₅₀ N ₂ O ₁₁

Продолжение таблицы 54.

№	Вычислено, %			М вычислено
	С	Н	Н	
3	68.69	5.38	3.56	786.8
4	68.99	5.54	3.50	800.9
5	68.99	5.54	3.50	800.9
6	69.28	5.69	3.44	814.9
7	68.99	5.54	3.50	800.9
8	69.28	5.69	3.44	814.9
9	69.28	5.69	3.44	814.9
10	69.55	5.84	3.38	828.9
11	68.99	5.54	3.50	800.9
12	69.28	5.69	3.44	814.9
13	69.28	5.69	3.44	814.9
14	69.55	5.84	3.38	828.9
15	69.28	5.69	3.44	814.9
16	69.55	5.84	3.38	828.9
17	69.55	5.84	3.38	828.9
18	69.82	5.98	3.32	842.9

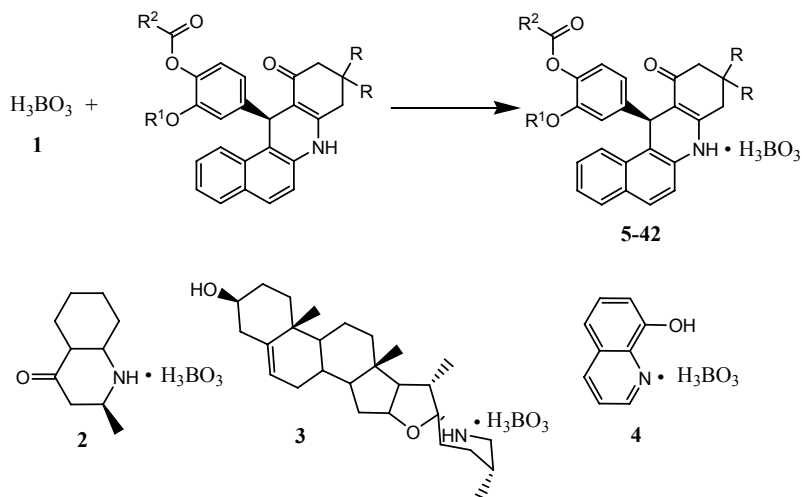
В ЯМР ^1H спектрах солей бензо[*a*]акридонов (3-18) присутствуют все основные сигналы протонов исходных карбоновых кислот (1) и гетероциклических оснований (2). Сигнал $[\text{NH}_2]^+$ проявляется в виде уширенного синглета в области 8.90-9.30 м.д., что и служит подтверждением солевой структуры соединений (3-18).

Более детально материалы подглавы 5.3. изложены в работах [24, 43, 106].

5.4. Соли борной кислоты и гетероциклических аминов – производных ванилина

Борная кислота H_3BO_3 1 является слабой неорганической кислотой (степень диссоциации при 20°C в 0.1 н растворе в воде – 0.01%, $K_1 = 7.3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 1.8 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 1.6 \cdot 10^{-14}$). В лабораторной практике борная кислота 1 используется для приготовления буферных растворов, в медицине – как дезинфицирующее средство. Борная кислота 1 обладает антисептической активностью и кератолитическим действием [201].

Подобраны оптимальные условия для получения ранее не описанных аминовых солей 2-42 - взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях 1:1 борной кислоты 1 и гетероциклических аминов в среде абсолютного метанола. Реакцию проводили при кипячении в течение 10-15 мин. После удаления метанола в вакууме, выход солей 2-42 составил 93-95%.



$\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ 5, $\text{Me}(\text{CH}_2)_4$ 6, $\text{Me}(\text{CH}_2)_5$ 7, $\text{Me}(\text{CH}_2)_6$ 8, 1-Ad 9, 4-MeC₆H₄ 10, 2-ClC₆H₄ 11, 4-ClC₆H₄ 12, 2,4-Cl₂C₆H₃ 13, 4-BrC₆H₄ 14; $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Pr}$ 15, Me_2CH 16, Me_2CHCH_2 17, C₆H₅ 18; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ 19, Pr 20, Me_2CH 21, $\text{Me}(\text{CH}_2)_3$ 22, $\text{Me}(\text{CH}_2)_4$ 23, $\text{Me}(\text{CH}_2)_5$ 24, $\text{Me}(\text{CH}_2)_6$ 25, $\text{Me}(\text{CH}_2)_{11}$ 26, 1-Ad 27, C₆H₅ 28, 4-MeC₆H₄ 29, 2-ClC₆H₄ 30, 4-ClC₆H₄ 31, 2,4-Cl₂C₆H₃ 32, 4-BrC₆H₄ 33, 4-

O₂NC₆H₄ **34**, MeO **35**, EtO **36**; R¹ = Et, R² = Et **37**, Pr **38**, Me₂CH **39**, Me₂CHCH₂ **40**, MeO **41**, EtO **42**.

Полученные соли имеют следующую температуру плавления и состав: **2** - т. пл. 42°C, C₁₀H₂₀BNO₄; **3** - т. пл. 198°C, C₂₇H₄₆BNO₅; **4** - т. пл. 70°C, C₉H₁₀BNO₄; **5** - т. пл. 299°C, C₂₆H₂₆BNO₇; **6** - т. пл. 254°C, C₃₀H₃₄BNO₇; **7** - т. пл. 227°C, C₃₁H₃₆BNO₇; **8** - т. пл. 203°C, C₃₂H₃₈BNO₇; **9** - т. пл. >340°C, C₃₅H₃₈BNO₇; **10** - т. пл. 281°C, C₃₂H₃₀BNO₇; **11** - т. пл. 292°C, C₃₁H₂₇BCINO₇; **12** - т. пл. 295°C, C₃₁H₂₇BCINO₇; **13** - т. пл. 285°C, C₃₁H₂₆BCl₂NO₇; **14** - т. пл. 305°C, C₃₁H₂₇BBrNO₇; **15** - т. пл. 265°C, C₂₉H₃₂BNO₇; **16** - т. пл. 292°C, C₂₉H₃₂BNO₇; **17** - т. пл. 286°C, C₃₀H₃₄BNO₇; **18** - т. пл. 285°C, C₃₂H₃₀BNO₇; **19** - т. пл. 254°C, C₂₉H₃₂BNO₇; **20** - т. пл. 254°C, C₃₀H₃₄BNO₇; **21** - т. пл. 246°C, C₃₀H₃₄BNO₇; **22** - т. пл. 230°C, C₃₁H₃₆BNO₇; **23** - т. пл. 204°C, C₃₂H₃₈BNO₇; **24** - т. пл. 184°C, C₃₃H₄₀BNO₇; **25** - т. пл. 207°C, C₃₄H₄₂BNO₇; **26** - т. пл. 122°C, C₃₉H₅₂BNO₇; **27** - т. пл. >340°C, C₃₇H₄₂BNO₇; **28** - т. пл. 274°C, C₃₃H₃₂BNO₇; **29** - т. пл. 206°C, C₃₄H₃₄BNO₇; **30** - т. пл. 292°C, C₃₃H₃₁BCINO₇; **31** - т. пл. 265°C, C₃₃H₃₁BCINO₇; **32** - т. пл. 271°C, C₃₃H₃₀BCl₂NO₇; **33** - т. пл. 299°C, C₃₃H₃₁BBrNO₇; **34** - т. пл. 285°C, C₃₃H₃₁BN₂O₉; **35** - т. пл. 290°C, C₂₈H₃₀BNO₈; **36** - т. пл. 252°C, C₂₉H₃₂BNO₈; **37** - т. пл. 242°C, C₃₀H₃₄BNO₇; **38** - т. пл. 226°C, C₃₁H₃₆BNO₇; **39** - т. пл. 256°C, C₃₁H₃₆BNO₇; **40** - т. пл. 257°C, C₃₂H₃₈BNO₇; **41** - т. пл. 250°C, C₂₉H₃₂BNO₈; **42** - т. пл. 260°C, C₃₀H₃₄BNO₈.

Аминовые соли борной кислоты **2-42** представляют собой хрупкие кристаллические вещества, плохо растворимые в спирте, ацетоне и воде, растворимые в диметилсульфоксиде при нагревании. Соли не гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0-5°C в темноте.

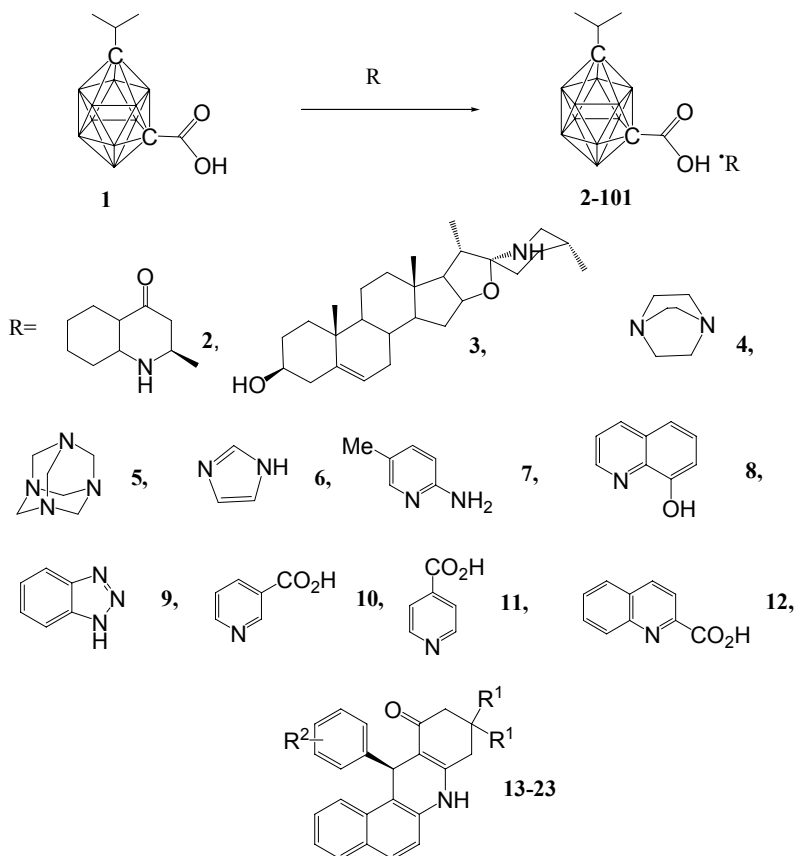
Строение синтезированных солей **2-42** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H спектров.

В ИК спектрах соединений **2-42** присутствуют следующие полосы поглощения (ν, см⁻¹): 3700-3050 (ОН); 1500-1400 валентные колебания (В-О); 820-800 деформационные колебания (В-О) [337], а также все характеристические полосы поглощения исходных гетероциклических оснований. В ЯМР ¹H спектрах солей **2-42**, записанных в DMSO-d₆, присутствуют все основные сигналы протонов исходных гетероциклических оснований, сигналы (ОН) борной кислоты проявляются в виде уширенного синглета в области 6.10-7.00 м.д.

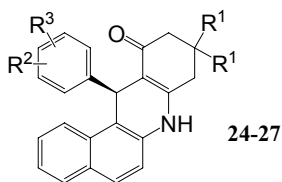
5.5. Соли карборанкарбоновых кислот и гетероциклических аминов – производных ванилина.

5.5.1. Соли *м*-1-*С*-изо-пропилкарборан-7-*С*-карбоновой кислоты

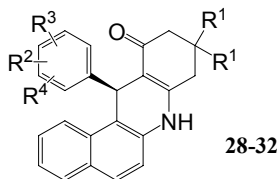
Подобраны оптимальные условия для получения ранее не описанных аминных солей **2-101** - взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях 1:1 *м*-1-*С*-изо-пропилкарборан-7-*С*-карбоновой кислоты **1** [246] и гетероциклических аминов в смеси абсолютных метанола и хлороформа (1:1). Реакцию проводили при кипячении в течение 15-25 мин. После удаления растворителей в вакууме, выход солей **2-101** составил 98-99%.



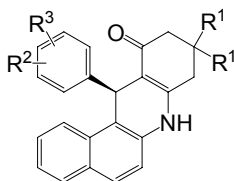
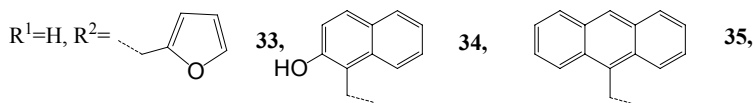
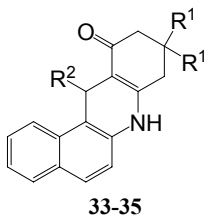
$R^1 = H$, $R^2 = H$ **13**, 2-Me **14**, 4-Me **15**, 4-Et **16**, 4-Me₂CH **17**, 4-C₆H₅ **18**, 4-OH **19**, 2-MeO **20**, 4-MeO **21**, 4-EtO **22**, 4-PrO **23**;



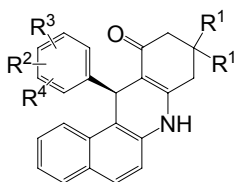
$R^1 = H$, $R^2 = 3\text{-HO}$, $R^3 = 4\text{-HO}$ **24**; $R^2 = 3\text{-EtO}$, $R^3 = 4\text{-HO}$ **25**; $R^2 = 3\text{-MeO}$, $R^3 = 4\text{-MeO}$ **26**; $R^2 = 2\text{-MeO}$, $R^3 = 5\text{-MeO}$ **27**;



$R^1 = H$, $R^2 = 3\text{-MeO}$, $R^3 = 4\text{-HO}$, $R^4 = 5\text{-MeO}$ **28**; $R^2 = 3\text{-MeO}$, $R^3 = 4\text{-MeO}$, $R^4 = 5\text{-MeO}$ **29**; $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = 3\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$ **30**; $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = 4\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ **31**; $R^2 = H$, $R^3 = 3\text{-MeO}$, $R^4 = 4\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ **32**;

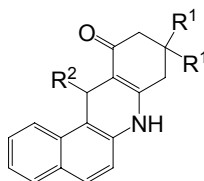


$R^1 = R^2 = H$, $R^3 = 4\text{-F}$ **36**; $R^3 = 2\text{-CF}_3$ **37**; $R^3 = 2\text{-Cl}$ **38**; $R^3 = 3\text{-Cl}$ **39**; $R^3 = 4\text{-Cl}$ **40**; $R^1 = H$, $R^2 = 2\text{-Cl}$, $R^3 = 4\text{-Cl}$ **41**; $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = 3\text{-Br}$ **42**; $R^3 = 4\text{-Br}$ **43**; $R^1 = H$, $R^2 = 2\text{-HO}$, $R^3 = 5\text{-Br}$ **44**; $R^2 = 2\text{-MeO}$, $R^3 = 5\text{-Br}$ **45**;

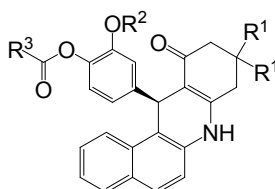
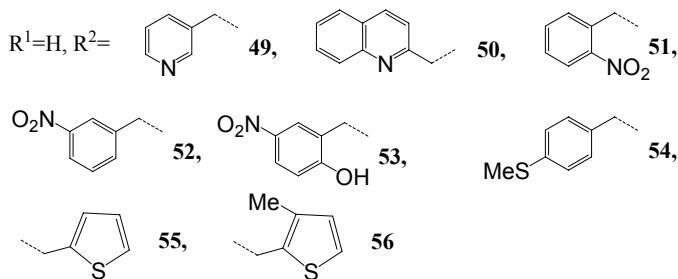


46-48

$R^1 = H$, $R^2 = 3\text{-MeO}$, $R^3 = 4\text{-HO}$, $R^4 = 5\text{-Br}$ **46**; $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = 2\text{-F}$, $R^4 = 6\text{-Cl}$ **47**;
 $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = 4\text{-Et}_2\text{N}$ **48**;



49-56



57-100

$R^1 = H$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$ **57**, Et **58**, Pr **59**, Me_2CH **60**, Bu **61**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_4$ **62**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_5$ **63**,
 $\text{Me}(\text{CH}_2)_6$ **64**, *l*-Ad **65**, C_6H_5 **66**, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ **67**, $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ **68**, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ **69**, $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ **70**, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ **71**; $R^2 = \text{Et}$, $R^3 = \text{Me}$ **72**, Et **73**, Pr **74**, Me_2CH **75**, Me_2CHCH_2 **76**, C_6H_5 **77**; $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Et}$ **78**, Pr **79**, Me_2CH **80**, Bu **81**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_4$ **82**,
 $\text{Me}(\text{CH}_2)_6$ **83**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_{11}$ **84**, *l*-Ad **85**, C_6H_5 **86**, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ **87**, $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ **88**, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ **89**, $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ **90**, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ **91**, $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ **92**, MeO **93**, EtO **94**;

$R^2 = Et$, $R^3 = Et$ **95**, Pr **96**, Me_2CH **97**, Me_2CHCH_2 **98**, MeO **99**, EtO **100**; $R = P(C_6H_5)_3$ **101**.

Полученные соли имеют следующую температуру плавления и состав: **2** - т. пл. $44^\circ C$, $C_{16}H_{35}B_{10}NO_3$; **3** - т. пл. $157^\circ C$, $C_{33}H_{61}B_{10}NO_4$; **4** - т. пл. $67^\circ C$, $C_{12}H_{30}B_{10}N_2O_2$; **5** - т. пл. $85^\circ C$, $C_{12}H_{30}B_{10}N_4O_2$; **6** - т. пл. $56^\circ C$, $C_9H_{22}B_{10}N_2O_2$; **7** - т. пл. $70^\circ C$, $C_{12}H_{26}B_{10}N_2O_2$; **8** - т. пл. $88^\circ C$, $C_{15}H_{25}B_{10}N_2O_3$; **9** - т. пл. $63^\circ C$, $C_{12}H_{23}B_{10}N_3O_2$; **10** - т. пл. $80^\circ C$, $C_{12}H_{23}B_{10}NO_4$; **11** - т. пл. $84^\circ C$, $C_{12}H_{23}B_{10}NO_4$; **12** - т. пл. $147^\circ C$, $C_{16}H_{25}B_{10}NO_4$; **13** - т. пл. $145^\circ C$, $C_{29}H_{37}B_{10}NO_3$; **14** - т. пл. $122^\circ C$, $C_{30}H_{39}B_{10}NO_3$; **15** - т. пл. $112^\circ C$, $C_{30}H_{39}B_{10}NO_3$; **16** - т. пл. $108^\circ C$, $C_{31}H_{41}B_{10}NO_3$; **17** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{32}H_{43}B_{10}NO_3$; **18** - т. пл. $145^\circ C$, $C_{35}H_{41}B_{10}NO_3$; **19** - т. пл. $137^\circ C$, $C_{29}H_{37}B_{10}NO_4$; **20** - т. пл. $106^\circ C$, $C_{30}H_{39}B_{10}NO_4$; **21** - т. пл. $115^\circ C$, $C_{30}H_{39}B_{10}NO_4$; **22** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{31}H_{41}B_{10}NO_4$; **23** - т. пл. $114^\circ C$, $C_{32}H_{43}B_{10}NO_4$; **24** - т. пл. $101^\circ C$, $C_{29}H_{37}B_{10}NO_5$; **25** - т. пл. $165^\circ C$, $C_{31}H_{41}B_{10}NO_5$; **26** - т. пл. $107^\circ C$, $C_{31}H_{41}B_{10}NO_5$; **27** - т. пл. $104^\circ C$, $C_{31}H_{41}B_{10}NO_5$; **28** - т. пл. $117^\circ C$, $C_{31}H_{41}B_{10}NO_6$; **29** - т. пл. $101^\circ C$, $C_{32}H_{43}B_{10}NO_6$; **30** - т. пл. $98^\circ C$, $C_{35}H_{41}B_{10}NO_4$; **31** - т. пл. $125^\circ C$, $C_{36}H_{43}B_{10}NO_4$; **32** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{37}H_{45}B_{10}NO_5$; **33** - т. пл. $104^\circ C$, $C_{27}H_{35}B_{10}NO_4$; **34** - т. пл. $97^\circ C$, $C_{33}H_{39}B_{10}NO_4$; **35** - т. пл. $93^\circ C$, $C_{37}H_{41}B_{10}NO_3$; **36** - т. пл. $98^\circ C$, $C_{29}H_{36}B_{10}FNO_3$; **37** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{30}H_{36}B_{10}F_3NO_3$; **38** - т. пл. $99^\circ C$, $C_{29}H_{36}B_{10}ClNO_3$; **39** - т. пл. $106^\circ C$, $C_{29}H_{36}B_{10}ClNO_3$; **40** - т. пл. $113^\circ C$, $C_{29}H_{36}B_{10}ClNO_3$; **41** - т. пл. $102^\circ C$, $C_{29}H_{35}B_{10}Cl_2NO_3$; **42** - т. пл. $105^\circ C$, $C_{29}H_{36}B_{10}BrNO_3$; **43** - т. пл. $107^\circ C$, $C_{29}H_{36}B_{10}BrNO_3$; **44** - т. пл. $96^\circ C$, $C_{29}H_{36}B_{10}BrNO_4$; **45** - т. пл. $123^\circ C$, $C_{30}H_{38}B_{10}BrNO_4$; **46** - т. пл. $127^\circ C$, $C_{30}H_{38}B_{10}BrNO_5$; **47** - т. пл. $98^\circ C$, $C_{29}H_{35}B_{10}FCINO_3$; **48** - т. пл. $110^\circ C$, $C_{33}H_{46}B_{10}N_2O_3$; **49** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{28}H_{36}B_{10}N_2O_3$; **50** - т. пл. $113^\circ C$, $C_{32}H_{38}B_{10}N_2O_3$; **51** - т. пл. $104^\circ C$, $C_{29}H_{36}B_{10}N_2O_5$; **52** - т. пл. $101^\circ C$, $C_{29}H_{36}B_{10}N_2O_5$; **53** - т. пл. $99^\circ C$, $C_{29}H_{36}B_{10}N_2O_6$; **54** - т. пл. $114^\circ C$, $C_{30}H_{39}B_{10}NO_3S$; **55** - т. пл. $98^\circ C$, $C_{27}H_{35}B_{10}NO_3S$; **56** - т. пл. $105^\circ C$, $C_{28}H_{37}B_{10}NO_3S$; **57** - т. пл. $106^\circ C$, $C_{32}H_{41}B_{10}NO_6$; **58** - т. пл. $110^\circ C$, $C_{33}H_{43}B_{10}NO_6$; **59** - т. пл. $98^\circ C$, $C_{34}H_{45}B_{10}NO_6$; **60** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{34}H_{45}B_{10}NO_6$; **61** - т. пл. $107^\circ C$, $C_{35}H_{47}B_{10}NO_6$; **62** - т. пл. $106^\circ C$, $C_{36}H_{49}B_{10}NO_6$; **63** - т. пл. $97^\circ C$, $C_{37}H_{51}B_{10}NO_6$; **64** - т. пл. $99^\circ C$, $C_{38}H_{53}B_{10}NO_6$; **65** - т. пл. $114^\circ C$, $C_{41}H_{53}B_{10}NO_6$; **66** - т. пл. $99^\circ C$, $C_{37}H_{43}B_{10}NO_6$; **67** - т. пл. $114^\circ C$, $C_{38}H_{45}B_{10}NO_6$; **68** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{37}H_{42}B_{10}ClNO_6$; **69** - т. пл. $120^\circ C$, $C_{37}H_{42}B_{10}ClNO_6$; **70** - т. пл. $110^\circ C$, $C_{37}H_{41}B_{10}Cl_2NO_6$; **71** - т. пл. $112^\circ C$, $C_{37}H_{42}B_{10}BrNO_6$; **72** - т. пл. $101^\circ C$, $C_{33}H_{43}B_{10}NO_6$; **73** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{34}H_{45}B_{10}NO_6$; **74** - т. пл. $96^\circ C$, $C_{35}H_{47}B_{10}NO_6$; **75** - т. пл. $102^\circ C$, $C_{35}H_{47}B_{10}NO_6$; **76** - т. пл. $104^\circ C$, $C_{36}H_{49}B_{10}NO_6$; **77** - т. пл. $110^\circ C$, $C_{38}H_{45}B_{10}NO_6$; **78** - т. пл. $99^\circ C$, $C_{35}H_{47}B_{10}NO_6$; **79** - т. пл. $102^\circ C$, $C_{36}H_{49}B_{10}NO_6$; **80** - т. пл. $99^\circ C$, $C_{36}H_{49}B_{10}NO_6$; **81** - т. пл. $98^\circ C$, $C_{37}H_{51}B_{10}NO_6$; **82** - т. пл. $94^\circ C$, $C_{38}H_{53}B_{10}NO_6$; **83** - т. пл. $97^\circ C$, $C_{40}H_{57}B_{10}NO_6$; **84** - т. пл. $82^\circ C$, $C_{45}H_{67}B_{10}NO_6$; **85** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{43}H_{57}B_{10}NO_6$; **86** - т. пл. $105^\circ C$, $C_{39}H_{47}B_{10}NO_6$; **87** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{40}H_{49}B_{10}NO_6$; **88** - т. пл. $100^\circ C$, $C_{39}H_{46}B_{10}ClNO_6$; **89** - т. пл. $104^\circ C$, $C_{39}H_{46}B_{10}ClNO_6$; **90** - т. пл. $107^\circ C$, $C_{39}H_{45}B_{10}Cl_2NO_6$; **91** - т. пл. $103^\circ C$, $C_{39}H_{46}B_{10}BrNO_6$; **92** - т. пл. $98^\circ C$, $C_{39}H_{46}B_{10}N_2O_8$; **93** - т. пл. $102^\circ C$, $C_{34}H_{45}B_{10}NO_7$; **94** - т. пл. $104^\circ C$, $C_{35}H_{47}B_{10}NO_7$; **95** - т. пл. $100^\circ C$, $C_{36}H_{49}B_{10}NO_6$; **96**

- т. пл. 102°C, C₃₇H₅₁B₁₀NO₆; **97** - т. пл. 97°C, C₃₇H₅₁B₁₀NO₆; **98** - т. пл. 96°C, C₃₈H₅₃B₁₀NO₆; **99** - т. пл. 103°C, C₃₅H₄₇B₁₀NO₇; **100** - т. пл. 104°C, C₃₆H₄₉B₁₀NO₇; **101** - т. пл. 63°C, C₂₄H₃₃B₁₀O₂P.

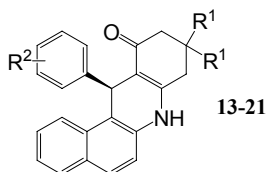
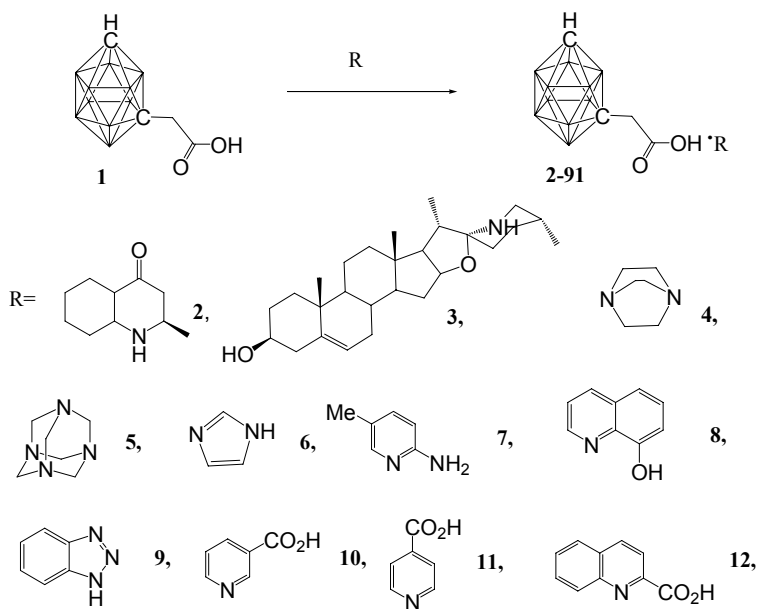
Аминовые и трифенилфосфиновые соли *м-1-С-изо*-пропилкарборан-7-С-карбоновой кислоты **2-101** представляют собой хрупкие кристаллические вещества, плохо растворимые в спирте, ацетоне и воде, растворимые в диметилсульфоксиде и хлороформе при нагревании. Соли не гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0-5°C в темноте.

Строение синтезированных солей **2-101** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H спектров.

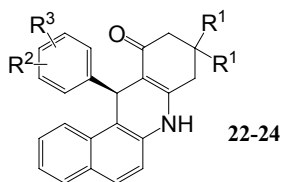
В ИК спектрах соединений **2-101** присутствуют следующие полосы поглощения (ν, см⁻¹): 3010-2840 (CH_{Alk}); 2700-2520 (BH); 1630±20 (C=O); 1322±10 (C-O). а также все характеристические полосы поглощения исходных гетероциклических оснований. В ЯМР ¹H спектрах солей **2-101**, записанных в CDCl₃ или DMSO-d₆, присутствуют все основные сигналы протонов исходных гетероциклических оснований, сигналы (Me₂C) проявляются в виде дублета в области 1.05 м.д., сигналы (CH) – в виде мультиплета в области 2.20 м.д. Протоны [NH]⁺, [NH₂]⁺ и [PH]⁺ проявляются в виде уширенных синглетов в области 7.20-9.00 м.д. Протоны (BH) карборанового ядра проявляются в виде характерного подъема базовой линии ЯМР ¹H спектра от -1.50 до 7.50 м.д.

5.5.2. Соли *м-1-С*-карборанилуксусной кислоты

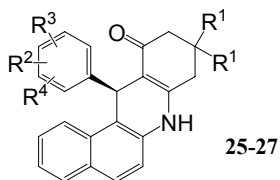
Подобраны оптимальные условия для получения ранее не описанных аминовых солей **2-91** - взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях 1:1 *м-1-С*-карборанилуксусной кислоты **1** [246] и гетероциклических аминов в смеси абсолютных метанола и хлороформа (1:1). Реакцию проводили при кипячении в течение 15-25 мин. После удаления растворителей в вакууме, выход солей **2-91** составил 98-99%.



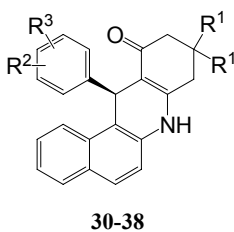
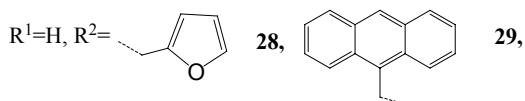
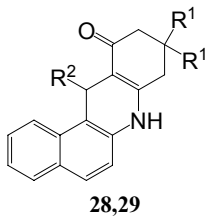
$R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H}$ **13**, 2-Me **14**, 4-Me **15**, 4-Et **16**, 4-Me₂CH **17**, 4-C₆H₅ **18**, 2-MeO **19**, 4-EtO **20**, 4-PrO **21**;



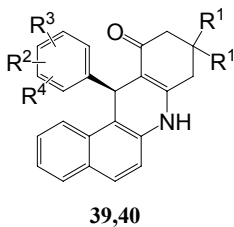
$R^1 = \text{H}$, $R^2 = 3\text{-HO}$, $R^2 = 3\text{-EtO}$, $R^3 = 4\text{-HO}$ **22**; $R^2 = 3\text{-MeO}$, $R^3 = 4\text{-MeO}$ **23**; $R^2 = 2\text{-MeO}$, $R^3 = 5\text{-MeO}$ **24**;



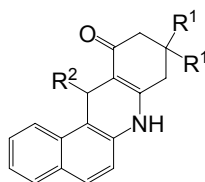
$R^1 = H$, $R^2 = 3\text{-MeO}$, $R^3 = 4\text{-MeO}$, $R^4 = 5\text{-MeO}$ **25**; $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = 3\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$ **26**;
 $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = 4\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ **27**;



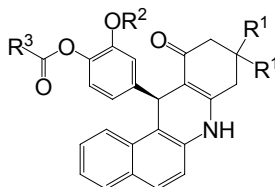
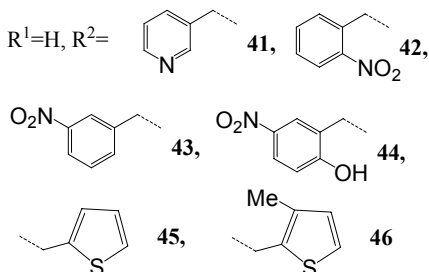
$R^1 = R^2 = H$, $R^3 = 4\text{-F}$ **30**; $R^3 = 2\text{-CF}_3$ **31**; $R^3 = 2\text{-Cl}$ **32**; $R^3 = 3\text{-Cl}$ **33**; $R^3 = 4\text{-Cl}$ **34**; $R^1 = H$, $R^2 = 2\text{-Cl}$, $R^3 = 4\text{-Cl}$ **35**; $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = 3\text{-Br}$ **36**; $R^1 = H$, $R^2 = 2\text{-HO}$, $R^3 = 5\text{-Br}$ **37**; $R^2 = 2\text{-MeO}$, $R^3 = 5\text{-Br}$ **38**;



$R^1 = H$, $R^2 = 3\text{-MeO}$, $R^3 = 4\text{-HO}$, $R^4 = 5\text{-Br}$ **39**; $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = 4\text{-Et}_2\text{N}$ **40**;



41-46



47-90

$R^1 = H$, $R^2 = R^3 = Me$ **47**, Et **48**, Pr **49**, Me_2CH **50**, Bu **51**, $Me(CH_2)_4$ **52**, $Me(CH_2)_5$ **53**, $Me(CH_2)_6$ **54**, *l*-Ad **55**, C_6H_5 **56**, 4- MeC_6H_4 **57**, 2- ClC_6H_4 **58**, 4- ClC_6H_4 **59**, 2,4- $Cl_2C_6H_3$ **60**, 4- BrC_6H_4 **61**; $R^2 = Et$, $R^3 = Me$ **62**, Et **63**, Pr **64**, Me_2CH **65**, Me_2CHCH_2 **66**, C_6H_5 **67**; $R^1 = Me$, $R^2 = Me$, $R^3 = Et$ **68**, Pr **69**, Me_2CH **70**, Bu **71**, $Me(CH_2)_4$ **72**, $Me(CH_2)_6$ **73**, $Me(CH_2)_{11}$ **74**, *l*-Ad **75**, C_6H_5 **76**, 4- MeC_6H_4 **77**, 2- ClC_6H_4 **78**, 4- ClC_6H_4 **79**, 2,4- $Cl_2C_6H_3$ **80**, 4- BrC_6H_4 **81**, 4- $O_2NC_6H_4$ **82**, MeO **83**, EtO **84**; $R^2 = Et$, $R^3 = Et$ **85**, Pr **86**, Me_2CH **87**, Me_2CHCH_2 **88**, MeO **89**, EtO **90**; $R = P(C_6H_5)_3$ **91**.

Полученные соли имеют следующую температуру плавления и состав: **2** - т. пл. 36°C, $C_{14}H_{31}B_{10}NO_3$; **3** - т. пл. 141°C, $C_{31}H_{57}B_{10}NO_4$; **4** - т. пл. 79°C, $C_{10}H_{26}B_{10}N_2O_2$; **5** - т. пл. 44°C, $C_{10}H_{26}B_{10}N_4O_2$; **6** - т. пл. 31°C, $C_7H_{18}B_{10}N_2O_2$; **7** - т. пл. 35°C, $C_{10}H_{22}B_{10}N_2O_2$; **8** - т. пл. 44°C, $C_{13}H_{21}B_{10}NO_3$; **9** - т. пл. 54°C, $C_{10}H_{19}B_{10}N_3O_2$; **10** - т. пл. 70°C, $C_{10}H_{19}B_{10}NO_4$; **11** - т. пл. 99°C, $C_{10}H_{19}B_{10}NO_4$; **12** - т. пл. 74°C, $C_{14}H_{21}B_{10}NO_4$; **13** - т. пл. 120°C, $C_{27}H_{33}B_{10}NO_3$; **14** - т. пл. 111°C, $C_{28}H_{35}B_{10}NO_3$; **15** - т. пл. 128°C, $C_{28}H_{35}B_{10}NO_3$; **16** - т. пл. 104°C, $C_{29}H_{37}B_{10}NO_3$; **17** - т. пл. 114°C, $C_{30}H_{39}B_{10}NO_3$; **18** - т. пл. 125°C, $C_{33}H_{37}B_{10}NO_3$; **19** - т. пл. 116°C, $C_{28}H_{35}B_{10}NO_4$; **20** - т. пл. 116°C, $C_{29}H_{37}B_{10}NO_4$; **21** - т. пл. 115°C, $C_{30}H_{39}B_{10}NO_4$; **22** - т. пл. 123°C, $C_{29}H_{37}B_{10}NO_5$; **23** - т. пл. 113°C, $C_{29}H_{37}B_{10}NO_5$; **24** - т. пл. 118°C,

$C_{29}H_{37}B_{10}NO_5$; **25** - т. пл. 117°C, $C_{30}H_{39}B_{10}NO_6$; **26** - т. пл. 139°C, $C_{33}H_{37}B_{10}NO_4$; **27** - т. пл. 111°C, $C_{34}H_{39}B_{10}NO_4$; **28** - т. пл. 112°C, $C_{25}H_{31}B_{10}NO_4$; **29** - т. пл. 105°C, $C_{35}H_{37}B_{10}NO_3$; **30** - т. пл. 114°C, $C_{27}H_{32}B_{10}FNO_3$; **31** - т. пл. 104°C, $C_{28}H_{32}B_{10}F_3NO_3$; **32** - т. пл. 108°C, $C_{27}H_{32}B_{10}ClNO_3$; **33** - т. пл. 103°C, $C_{27}H_{32}B_{10}ClNO_3$; **34** - т. пл. 106°C, $C_{27}H_{32}B_{10}ClNO_3$; **35** - т. пл. 107°C, $C_{27}H_{31}B_{10}Cl_2NO_3$; **36** - т. пл. 110°C, $C_{27}H_{32}B_{10}BrNO_3$; **37** - т. пл. 125°C, $C_{27}H_{32}B_{10}BrNO_3$; **38** - т. пл. 127°C, $C_{28}H_{34}B_{10}BrNO_4$; **39** - т. пл. 110°C, $C_{28}H_{34}B_{10}BrNO_5$; **40** - т. пл. 124°C, $C_{31}H_{42}B_{10}N_2O_3$; **41** - т. пл. 105°C, $C_{26}H_{32}B_{10}N_2O_3$; **42** - т. пл. 108°C, $C_{27}H_{32}B_{10}N_2O_5$; **43** - т. пл. 110°C, $C_{27}H_{32}B_{10}N_2O_5$; **44** - т. пл. 115°C, $C_{27}H_{32}B_{10}N_2O_6$; **45** - т. пл. 112°C, $C_{25}H_{31}B_{10}NO_3S$; **46** - т. пл. 104°C, $C_{26}H_{33}B_{10}NO_3S$; **47** - т. пл. 111°C, $C_{30}H_{37}B_{10}NO_6$; **48** - т. пл. 109°C, $C_{31}H_{39}B_{10}NO_6$; **49** - т. пл. 107°C, $C_{32}H_{41}B_{10}NO_6$; **50** - т. пл. 114°C, $C_{32}H_{41}B_{10}NO_6$; **51** - т. пл. 113°C, $C_{33}H_{43}B_{10}NO_6$; **52** - т. пл. 115°C, $C_{34}H_{45}B_{10}NO_6$; **53** - т. пл. 104°C, $C_{35}H_{47}B_{10}NO_6$; **54** - т. пл. 96°C, $C_{36}H_{49}B_{10}NO_6$; **55** - т. пл. 118°C, $C_{39}H_{49}B_{10}NO_6$; **56** - т. пл. 108°C, $C_{35}H_{39}B_{10}NO_6$; **57** - т. пл. 119°C, $C_{36}H_{41}B_{10}NO_6$; **58** - т. пл. 106°C, $C_{35}H_{38}B_{10}ClNO_6$; **59** - т. пл. 118°C, $C_{35}H_{38}B_{10}ClNO_6$; **60** - т. пл. 117°C, $C_{35}H_{37}B_{10}Cl_2NO_6$; **61** - т. пл. 141°C, $C_{35}H_{38}B_{10}BrNO_6$; **62** - т. пл. 110°C, $C_{31}H_{39}B_{10}NO_6$; **63** - т. пл. 98°C, $C_{32}H_{41}B_{10}NO_6$; **64** - т. пл. 102°C, $C_{33}H_{43}B_{10}NO_6$; **65** - т. пл. 106°C, $C_{33}H_{43}B_{10}NO_6$; **66** - т. пл. 107°C, $C_{34}H_{45}B_{10}NO_6$; **67** - т. пл. 111°C, $C_{36}H_{41}B_{10}NO_6$; **68** - т. пл. 119°C, $C_{33}H_{43}B_{10}NO_6$; **69** - т. пл. 103°C, $C_{34}H_{45}B_{10}NO_6$; **70** - т. пл. 108°C, $C_{34}H_{45}B_{10}NO_6$; **71** - т. пл. 115°C, $C_{35}H_{47}B_{10}NO_6$; **72** - т. пл. 106°C, $C_{36}H_{49}B_{10}NO_6$; **73** - т. пл. 104°C, $C_{38}H_{53}B_{10}NO_6$; **74** - т. пл. 84°C, $C_{43}H_{63}B_{10}NO_6$; **75** - т. пл. 111°C, $C_{41}H_{53}B_{10}NO_6$; **76** - т. пл. 112°C, $C_{37}H_{43}B_{10}NO_6$; **77** - т. пл. 113°C, $C_{38}H_{45}B_{10}NO_6$; **78** - т. пл. 109°C, $C_{37}H_{42}B_{10}ClNO_6$; **79** - т. пл. 114°C, $C_{37}H_{42}B_{10}ClNO_6$; **80** - т. пл. 118°C, $C_{37}H_{41}B_{10}Cl_2NO_6$; **81** - т. пл. 114°C, $C_{37}H_{42}B_{10}BrNO_6$; **82** - т. пл. 108°C, $C_{37}H_{42}B_{10}N_2O_8$; **83** - т. пл. 107°C, $C_{32}H_{41}B_{10}NO_7$; **84** - т. пл. 106°C, $C_{33}H_{43}B_{10}NO_7$; **85** - т. пл. 109°C, $C_{34}H_{45}B_{10}NO_6$; **86** - т. пл. 105°C, $C_{35}H_{47}B_{10}NO_6$; **87** - т. пл. 107°C, $C_{35}H_{47}B_{10}NO_6$; **88** - т. пл. 109°C, $C_{36}H_{49}B_{10}NO_6$; **89** - т. пл. 113°C, $C_{33}H_{43}B_{10}NO_7$; **90** - т. пл. 117°C, $C_{34}H_{45}B_{10}NO_7$; **91** - т. пл. 67°C, $C_{22}H_{29}B_{10}NO_2P$.

Аминовые и трифенилфосфиновые соли *m*-1-*C*-карборанилуксусной кислоты **2-91** представляют собой хрупкие кристаллические вещества, плохо растворимые в спирте, ацетоне и воде, растворимые в диметилсульфоксиде и хлороформе при нагревании. Соли не гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0-5°C в темноте.

Строение синтезированных солей **2-91** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР 1H спектров.

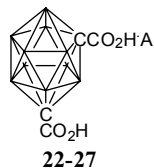
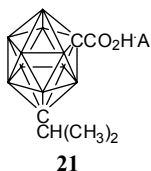
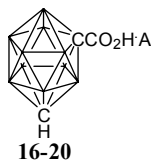
В ИК спектрах соединений **2-91** присутствуют следующие полосы поглощения (ν , cm^{-1}): 3067 \pm 1 ($CH_{Карб.}$); 3000-2840 ($CH_{Alk.}$); 2600-2400 (BH); 1600 \pm 20 (C=O); 1320 \pm 10, 1055 \pm 5 (C-O), а также все характеристические полосы поглощения исходных гетероциклических оснований [309]. В ЯМР 1H спектрах солей **2-91**, записанных в $CDCl_3$ или $DMSO-d_6$, присутствуют все основные сигналы протонов исходных гетероциклических оснований, сигналы (CH_2) проявляются в виде синглета в области 2.80 м.д., сигналы ($CH_{Карб.}$) – в виде

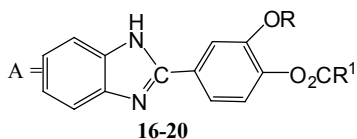
уширенного синглета в области 3.05 м.д. Протоны $[\text{NH}]^+$, $[\text{NH}_2]^+$ и $[\text{PH}]^+$ проявляются в виде уширенных синглетов в области 7.20-9.00 м.д. Протоны (ВН) карборанового ядра проявляются в виде характерного подъема базовой линии ЯМР ^1H спектра от -1.50 до 7.50 м.д.

5.5.3. Антимикробная и фунгицидная активность солей карборанкарбоновых кислот

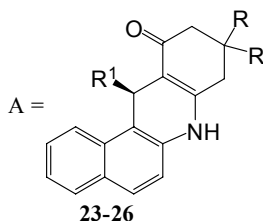
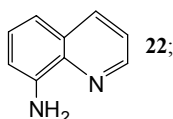
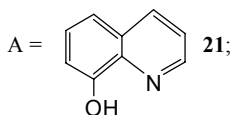
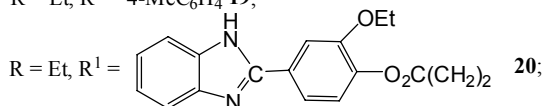
Азотсодержащие производные карборанов представляют интерес для фармакокинетических исследований в области борнейтронозахватной терапии опухолевых заболеваний, радионуклидной диагностики и терапии - новой технологии лучевой терапии опухолевых заболеваний. Эта технология разработана для избирательного воздействия на опухоль и является бинарной технологией, использующей тропные к опухоли препараты, содержащие нуклиды (^{10}B или ^{157}Gd и другие), которые, поглощая нейтроны, образуют вторичное излучение, губительное для опухолевых клеток. В отличие от традиционной лучевой терапии, наведение на цель выполняется, прежде всего, избирательной концентрацией препаратов в опухоли, а не нацеливанием нейтронного пучка. Поиск путей синтеза широкой серии карборансодержащих соединений, пригодных для этих целей, стимулирует исследования в этом направлении [246].

Осуществлен препаративный синтез новых аминовых и фосфиновых солей *м*-карборан-*С*-карбоновой-, *м*-карборан-1*С*-изопропил-7*С*-карбоновой- и *м*-карборан-1*С*,7*С*-дикарбоновой кислот (**1-3**), гетероциклических аминов (**4-14**) и трифенилфосфина (**15**). Аминовые и фосфиновые соли (**16-27**) были получены с практически количественным выходом 94-97%, взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях 1:1 *м*-карборанкарбоновых кислот (**1-3**) и гетероциклических аминов (**4-14**) или трифенилфосфина (**15**) в смеси абсолютного метанола и хлороформа (1:1). Реакцию проводили при кипячении в течении 10-15 мин.



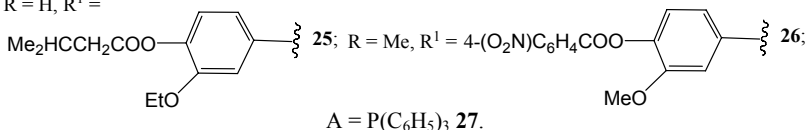


R = Me, R¹ = C₆H₅ **16**; R = Me, R¹ = 4-BrC₆H₄ **17**; R = Me, R¹ = 3-(O₂N)C₆H₄ **18**;
R = Et, R¹ = 4-MeC₆H₄ **19**;



R = H, R¹ = 4-FC₆H₄ **23**; R = H, R¹ = 2-(O₂N)C₆H₄ **24**;

R = H, R¹ =



Полученные соли (**16-27**) - бесцветные или слабоокрашенные хрупкие кристаллические вещества, плохо растворимые в хлороформе, метаноле и ацетоне, хорошо растворимые в диметилсульфоксиде, и не растворимые в воде. Они не гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0-5°C в темноте. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа (Таблица 55.), ЯМР ¹H и ИК спектров. Чистота полученных соединений составила 98±1%.

Аминовые и фосфиновые соли м-карборанкарбоновых кислот, гетероциклических аминов и трифенилфосфина (16-27). Смесь 5 ммоль м-карборанкарбоновой кислоты (**1-3**) и 5 ммоль соединения (**4-15**) в смеси 25 мл хлороформа и 25 мл метанола кипятили в течение 10-15 мин. Растворитель упаривали в вакууме.

Таблица 55.

Выход, температура плавления и данные элементного анализа аминowych и фосфиновых солей *m*-карборанкарбоновых кислот (**16-27**).

№ п/п	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			
			С	Н	В	N
16	98	132	55,54	3,62	20,19	5,08
17	95	119	47,60	4,63	17,27	4,10
18	97	131	50,23	4,92	18,35	6,93
19	96	103	55,98	6,03	18,86	4,69
20	98	105	57,52	5,66	13,43	7,02
21	96	120	48,19	6,84	28,36	3,04
22	96	184	41,90	5,61	28,49	7,11
23	97	169	56,76	5,38	18,32	2,17
24	95	183	54,11	5,17	17,63	4,28
25	97	154	58,45	6,34	15,05	1,86
26	95	164	57,22	5,19	13,56	3,40
27	96	72	53,84	5,58	27,90 (B+P)	

Продолжение таблицы 55.

№ п/п	Формула	Вычислено, %			
		С	Н	В	N
16	C ₂₄ H ₁₈ B ₁₀ N ₂ O ₅	55,17	3,47	20,69	5,36
17	C ₂₄ H ₂₇ B ₁₀ BrN ₂ O ₅	47,14	4,45	17,68	4,58
18	C ₂₄ H ₂₇ B ₁₀ N ₃ O ₇	49,91	4,71	18,72	7,27
19	C ₂₆ H ₃₂ B ₁₀ N ₂ O ₅	55,70	5,75	19,28	5,00
20	C ₃₇ H ₄₂ B ₁₀ N ₄ O ₈	57,06	5,44	13,88	7,19
21	C ₁₅ H ₂₅ B ₁₀ NO ₃	47,98	6,71	28,79	3,37
22	C ₁₃ H ₂₀ B ₁₀ N ₂ O ₄	41,48	5,36	28,72	7,44
23	C ₂₇ H ₃₀ B ₁₀ FNO ₅	56,34	5,25	18,78	2,43
24	C ₂₇ H ₃₀ B ₁₀ N ₂ O ₇	53,81	5,02	17,94	4,65
25	C ₃₄ H ₄₃ B ₁₀ NO ₈	58,19	6,18	15,40	2,00
26	C ₃₇ H ₄₀ B ₁₀ N ₂ O ₁₀	56,91	5,16	13,85	3,59
27	C ₂₂ H ₂₇ B ₁₀ O ₄ P	53,43	5,50	21,86	6,26

Исследование антимикробной активности выявило умеренную активность против штаммов бактерий *Escherichia coli* B, *Pseudomonas aeruginosa* PA01, *Pseudomonas putida* M, *Serratia marcescens*, *Pantoea herbicola* EH103, *Salmonella typhimurium* TA100, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* 494, *Sarcina lutea*, *Mycobacterium smegmatis*. Минимальная ингибирующая концентрация соединений

(16-20, 22-27) превышала 250 мкг/мл, и только для соединений (21) эта величина для штаммов *Pseudomonas putida* М составляла 125 мкг/мл и *Serratia marcescens* – 250 мкг/мл. Исследована фунгицидная активность солей м-карборанкарбоновых кислот (16-27) (Таблица 56). Соединения (16, 17, 19-21, 23-27) обладают средней или достаточно высокой фунгицидной активностью по отношению к различным штаммам грибов.

Таблица 56.

Фунгицидная активность солей м-карборанкарбоновых кислот (16-27).

Штаммы грибов	Коэффициент ингибирования роста мицелия (RF) при концентрации соединений 100 мкг/мл											
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
<i>Alternaria alternata</i>	100	20	20	20	0	100	0	60	40	0	20	60
<i>Aspergillus niger</i>	50	25	25	25	12	100	25	37	25	12	12	75
<i>Botritis cinerea</i>	10	10	10	10	0	100	10	56	44	0	10	78
<i>Fusarium oxysporum</i>	100	100	Ст.	100	100	100	Ст.	100	Ст.	100	Ст.	0
<i>Monilia sp.</i>	67	17	0	83	67	100	83	50	37	Ст.	0	67
<i>Mucor sp.</i>	0	40	11	0	0	100	0	100	100	0	100	100
<i>Penicillium lividum</i>	100	100	0	0	100	100	100	100	100	0	0	0
<i>Trichoderma viridae</i>	22	17	100	17	11	100	17	61	28	100	100	100

Примечание. Ст. – стимулирует рост колоний грибов.

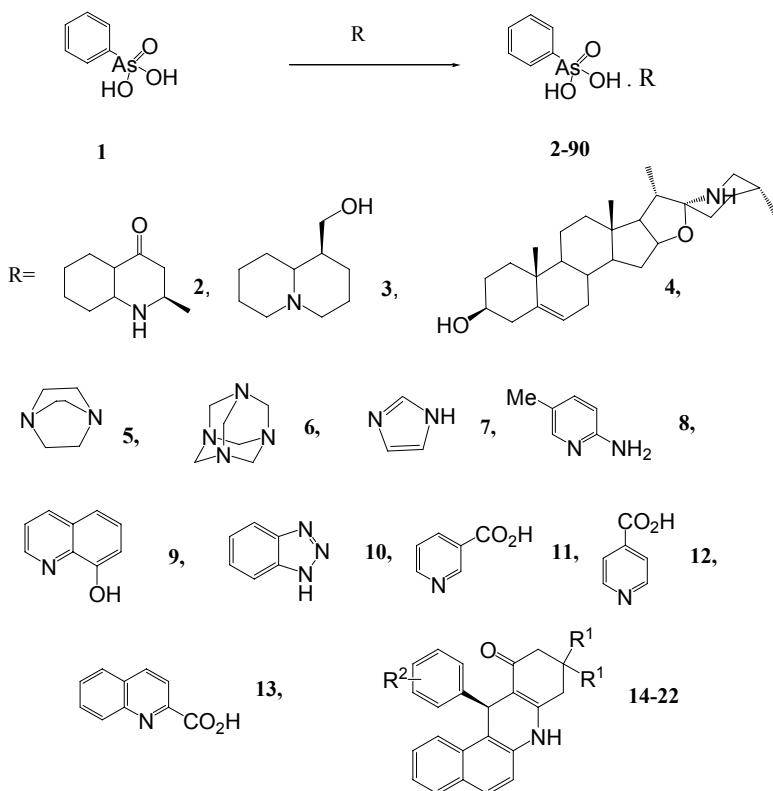
Более детально материалы подглавы 5.5.3. изложены в работах [107, 108].

5.6. Соли фениларсоновой кислоты и гетероциклических аминов – производных ванилина

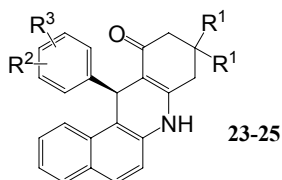
Фениларсоновая кислота **1** широко используется в аналитической химии для осаждения и гравиметрического определения ряда металлов [338]. Мышьякорганические соединения, до наступления эпохи антибиотиков, находили применение при лечении сифилиса, малярии, возвратного тифа, ангины Венсана, гангрены легких и т. д. Среди них можно назвать такие лекарственные препараты, как *сальварсан*, *новарсенол*, *миарсенол* [339, 340]. В настоящее время эти препараты в современной медицине не используются [201]. Ряд неорганических соединений мышьяка, а именно, динатриевая соль мышьяковой кислоты входит в

состав лекарственного препарата *дуплекс* и применяется при малокровии, истощении, неврастении, миастении. Водные 0.1-1.0%-ные растворы арсената натрия и арсенита калия используют в виде капель и для подкожных инъекций. Мышьяковый ангидрид As_2O_3 (*белый мышьяк*) находит применение как наружное некротизирующее средство при кожных заболеваниях, в стоматологической практике – для некротизации пульпы зубов, используется в виде пилюль в дозировках по 0.001 г при малокровии, истощении, неврастении [201, 341].

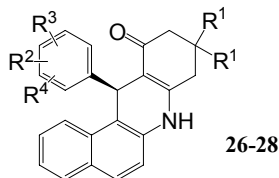
Подобраны оптимальные условия для получения ранее не описанных мышьяксодержащих аминных солей **2-90** - взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях 1:1 фениларсоновой кислоты **1** и гетероциклических аминов в смеси абсолютных метанола и хлороформа. Реакцию проводили при кипячении в течение 15-25 мин. После удаления растворителей в вакууме, выход солей **2-90** составил 98-99%.



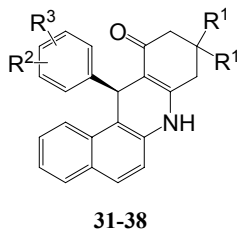
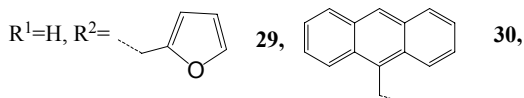
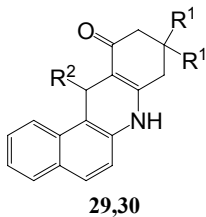
$R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H}$ **14**, 2-Me **15**, 4-Me **16**, 4-Et **17**, 4-Me₂CH **18**, 4-C₆H₅ **19**, 2-MeO **20**, 4-EtO **21**, 4-PrO **22**;



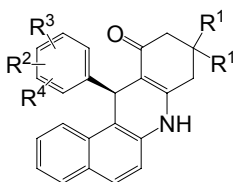
$R^1 = H$, $R^2 = 3\text{-HO}$, $R^2 = 3\text{-EtO}$, $R^3 = 4\text{-HO}$ **23**; $R^2 = 3\text{-MeO}$, $R^3 = 4\text{-MeO}$ **24**; $R^2 = 2\text{-MeO}$, $R^3 = 5\text{-MeO}$ **25**;



$R^1 = H$, $R^2 = 3\text{-MeO}$, $R^3 = 4\text{-MeO}$, $R^4 = 5\text{-MeO}$ **26**; $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = 3\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$ **27**;
 $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = 4\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ **28**;

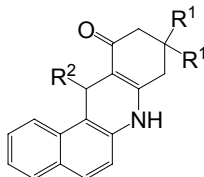


$R^1 = R^2 = H$, $R^3 = 4\text{-F}$ **31**; $R^3 = 2\text{-CF}_3$ **32**; $R^3 = 2\text{-Cl}$ **33**; $R^3 = 3\text{-Cl}$ **34**; $R^1 = H$, $R^2 = 2\text{-Cl}$, $R^3 = 4\text{-Cl}$ **35**; $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = 3\text{-Br}$ **36**; $R^1 = H$, $R^2 = 2\text{-HO}$, $R^3 = 5\text{-Br}$ **37**;
 $R^2 = 2\text{-MeO}$, $R^3 = 5\text{-Br}$ **38**;

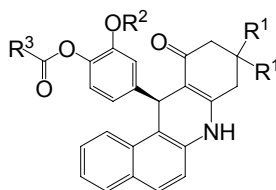
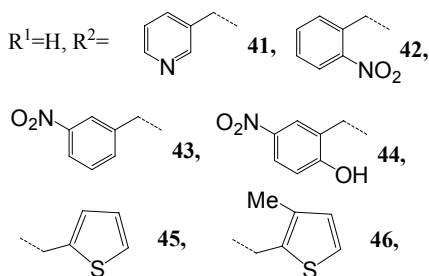


39, 40

$R^1 = H$, $R^2 = 3\text{-MeO}$, $R^3 = 4\text{-HO}$, $R^4 = 5\text{-Br}$ **39**; $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = 4\text{-Et}_2\text{N}$ **40**;



41- 46



47-89

$R^1 = H$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$ **47**, Et **48**, Me_2CH **49**, Bu **50**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_4$ **51**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_5$ **52**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_6$ **53**, *l*-Ad **54**, C_6H_5 **55**, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ **56**, $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ **57**, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ **58**, $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ **59**, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ **60**; $R^2 = \text{Et}$, $R^3 = \text{Me}$ **61**, Et **62**, Pr **63**, Me_2CH **64**, Me_2CHCH_2 **65**, C_6H_5 **66**; $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Et}$ **67**, Pr **68**, Me_2CH **69**, Bu **70**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_4$ **71**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_6$ **72**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_{11}$ **73**, *l*-Ad **74**, C_6H_5 **75**, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ **76**, $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ **77**, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ **78**, $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ **79**, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ **80**, $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ **81**, MeO **82**, EtO **83**; $R^2 = \text{Et}$, $R^3 = \text{Et}$ **84**, Pr **85**, Me_2CH **86**, Me_2CHCH_2 **87**, MeO **88**, EtO **89**; $R = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ **90**.

Полученные соли имеют следующую температуру плавления и состав: **2** - т. пл. 39°C, $C_{16}H_{24}AsNO_4$; **3** - т. пл. 55°C, $C_{16}H_{26}AsNO_4$; **4** - т. пл. 172°C, $C_{33}H_{50}AsNO_5$; **5** - т. пл. 68°C, $C_{12}H_{19}AsN_2O_3$; **6** - т. пл. 66°C, $C_{12}H_{19}AsN_4O_3$; **7** - т. пл. 44°C, $C_9H_{11}AsN_2O_3$; **8** - т. пл. 77°C, $C_{12}H_{15}AsN_2O_3$; **9** - т. пл. 64°C, $C_{15}H_{14}AsNO_4$; **10** - т. пл. 73°C, $C_{12}H_{12}AsN_3O_3$; **11** - т. пл. 135°C, $C_{12}H_{12}AsNO_5$; **12** - т. пл. 154°C, $C_{15}H_{12}AsNO_5$; **13** - т. пл. 122°C, $C_{16}H_{14}AsNO_5$; **14** - т. пл. 280°C, $C_{29}H_{26}AsNO_4$; **15** - т. пл. 270°C, $C_{30}H_{28}AsNO_4$; **16** - т. пл. 281°C, $C_{30}H_{28}AsNO_4$; **17** - т. пл. 274°C, $C_{31}H_{30}AsNO_4$; **18** - т. пл. 276°C, $C_{32}H_{32}AsNO_4$; **19** - т. пл. 247°C, $C_{35}H_{30}AsNO_4$; **20** - т. пл. 279°C, $C_{30}H_{28}AsNO_5$; **21** - т. пл. 263°C, $C_{31}H_{30}AsNO_5$; **22** - т. пл. 268°C, $C_{32}H_{32}AsNO_5$; **23** - т. пл. 278°C, $C_{31}H_{30}AsNO_6$; **24** - т. пл. 266°C, $C_{31}H_{30}AsNO_6$; **25** - т. пл. 274°C, $C_{31}H_{30}AsNO_6$; **26** - т. пл. 268°C, $C_{32}H_{32}AsNO_7$; **27** - т. пл. 161°C, $C_{35}H_{30}AsNO_5$; **28** - т. пл. 252°C, $C_{36}H_{32}AsNO_5$; **29** - т. пл. 280°C, $C_{37}H_{24}AsNO_5$; **30** - т. пл. 145°C, $C_{37}H_{30}AsNO_4$; **31** - т. пл. 178°C, $C_{29}H_{25}AsFNO_4$; **32** - т. пл. 269°C, $C_{30}H_{25}AsF_3NO_4$; **33** - т. пл. 235°C, $C_{29}H_{25}AsClNO_4$; **34** - т. пл. 277°C, $C_{29}H_{25}AsClNO_4$; **35** - т. пл. 267°C, $C_{29}H_{24}AsCl_2NO_4$; **36** - т. пл. 274°C, $C_{29}H_{25}AsBrNO_4$; **37** - т. пл. 251°C, $C_{29}H_{25}AsBrNO_5$; **38** - т. пл. 279°C, $C_{30}H_{27}AsBrNO_5$; **39** - т. пл. 280°C, $C_{30}H_{27}AsBrNO_6$; **40** - т. пл. 281°C, $C_{33}H_{35}AsN_2O_4$; **41** - т. пл. 266°C, $C_{28}H_{25}AsN_2O_4$; **42** - т. пл. 273°C, $C_{29}H_{25}AsN_2O_6$; **43** - т. пл. 272°C, $C_{29}H_{25}AsN_2O_6$; **44** - т. пл. 265°C, $C_{29}H_{25}AsN_2O_7$; **45** - т. пл. 272°C, $C_{27}H_{24}AsNO_4S$; **46** - т. пл. 273°C, $C_{28}H_{26}AsNO_4S$; **47** - т. пл. 278°C, $C_{32}H_{30}AsNO_7$; **48** - т. пл. 266°C, $C_{33}H_{32}AsNO_7$; **49** - т. пл. 279°C, $C_{34}H_{34}AsNO_7$; **50** - т. пл. 257°C, $C_{35}H_{36}AsNO_7$; **51** - т. пл. 254°C, $C_{36}H_{38}AsNO_7$; **52** - т. пл. 235°C, $C_{37}H_{40}AsNO_7$; **53** - т. пл. 201°C, $C_{38}H_{42}AsNO_7$; **54** - т. пл. 299°C, $C_{41}H_{42}AsNO_7$; **55** - т. пл. 289°C, $C_{37}H_{32}AsNO_7$; **56** - т. пл. 282°C, $C_{38}H_{34}AsNO_7$; **57** - т. пл. 276°C, $C_{37}H_{31}AsClNO_7$; **58** - т. пл. 280°C, $C_{37}H_{31}AsClNO_7$; **59** - т. пл. 277°C, $C_{37}H_{30}AsCl_2NO_7$; **60** - т. пл. 290°C, $C_{37}H_{31}AsBrNO_7$; **61** - т. пл. 274°C, $C_{33}H_{32}AsNO_7$; **62** - т. пл. 254°C, $C_{34}H_{34}AsNO_7$; **63** - т. пл. 257°C, $C_{35}H_{36}AsNO_7$; **64** - т. пл. 276°C, $C_{35}H_{36}AsNO_7$; **65** - т. пл. 277°C, $C_{36}H_{38}AsNO_7$; **66** - т. пл. 269°C, $C_{38}H_{34}AsNO_7$; **67** - т. пл. 252°C, $C_{35}H_{36}AsNO_7$; **68** - т. пл. 256°C, $C_{36}H_{38}AsNO_7$; **69** - т. пл. 246°C, $C_{36}H_{38}AsNO_7$; **70** - т. пл. 232°C, $C_{37}H_{40}AsNO_7$; **71** - т. пл. 206°C, $C_{38}H_{42}AsNO_7$; **72** - т. пл. 208°C, $C_{40}H_{46}AsNO_7$; **73** - т. пл. 128°C, $C_{45}H_{56}AsNO_7$; **74** - т. пл. 306°C, $C_{43}H_{46}AsNO_7$; **75** - т. пл. 276°C, $C_{39}H_{36}AsNO_7$; **76** - т. пл. 269°C, $C_{40}H_{38}AsNO_7$; **77** - т. пл. 288°C, $C_{39}H_{35}AsClNO_7$; **78** - т. пл. 273°C, $C_{39}H_{35}AsClNO_7$; **79** - т. пл. 271°C, $C_{39}H_{34}AsCl_2NO_7$; **80** - т. пл. 292°C, $C_{39}H_{35}AsBrNO_7$; **81** - т. пл. 285°C, $C_{39}H_{35}AsN_2O_9$; **82** - т. пл. 290°C, $C_{34}H_{34}AsNO_8$; **83** - т. пл. 251°C, $C_{35}H_{36}AsNO_8$; **84** - т. пл. 244°C, $C_{36}H_{38}AsNO_7$; **85** - т. пл. 235°C, $C_{37}H_{40}AsNO_7$; **86** - т. пл. 261°C, $C_{37}H_{40}AsNO_7$; **87** - т. пл. 257°C, $C_{38}H_{42}AsNO_7$; **88** - т. пл. 256°C, $C_{35}H_{36}AsNO_8$; **89** - т. пл. 265°C, $C_{36}H_{38}AsNO_8$; **90** - т. пл. 76°C, $C_{24}H_{22}AsO_3P$.

Аминовые соли фениларсоновой кислоты **2-90** представляют собой хрупкие кристаллические вещества, плохо растворимые в спирте, ацетоне и воде, растворимые в диметилсульфоксиде при нагревании. Соли не гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0-5°C в темноте.

Строение синтезированных солей **2-90** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H спектров.

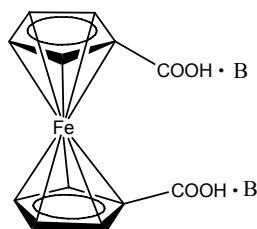
В ИК спектрах соединений **2-90** присутствуют следующие полосы поглощения (ν , см^{-1}): 2322 ± 150 , 2700 ± 100 и 3430 ± 50 (ОН); 3070 ± 5 , 3057 ± 5 , 3030 ± 5 (CH_{Ar}); 1633 ± 10 ($\text{As}=\text{O}$); 1480 ± 3 , 1443 ± 5 (Ar); $1100\text{--}1000$ (As-O); $880\text{--}691$ (CH_{Ar}); а также все характеристические полосы поглощения исходных гетероциклических оснований. В ЯМР ^1H спектрах солей **2-90**, записанных в DMSO-d_6 , присутствуют все основные сигналы протонов исходных гетероциклических оснований, сигналы (ОН) фениларсоновой кислоты проявляются в виде уширенного синглета в области $6.20\text{--}7.20$ м.д., ароматические протоны (C_6H_5) фениларсоновой кислоты – в виде мультиплета в области $7.45\text{--}7.95$ м.д.

Соли фениларсоновой кислоты **2-90** могут представлять интерес для разработки на их основе противоопухолевых химиотерапевтических препаратов [205].

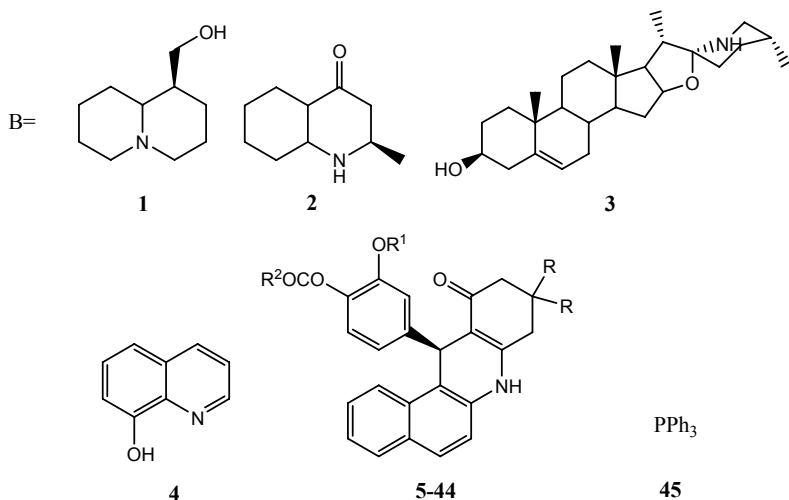
5.7. Соли 1,1¹-ферроцендикарбоновой кислоты и гетероциклических аминов – производных ванилина

Некоторые производные ферроцена обладают высокой биологической активностью и могут быть использованы в качестве компонентов лекарственных препаратов [342–344]. Среди этих соединений можно назвать *ферроцерон* (натриевая соль 2-карбоксибензоилферроцена) [201].

Описан препаративный синтез солей 1,1¹-ферроцендикарбоновой кислоты [342], алкалоида лупинина [332, 333], 2e-метил-4-оксодекагидрохинолина, соласодина [260], 8-гидроксихинолина, некоторых гетероциклических аминов - производных алкалоидов группы акридона [202] и трифенилфосфина. Нами подобраны оптимальные условия получения ранее не описанных аминовых солей **1-44** и трифенилфосфиновой соли **45**, взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях (1:2) 1,1¹-ферроцендикарбоновой кислоты и гетероциклических аминов или трифенилфосфина в среде абсолютного *n*-бутанола. Синтез проводили при кипячении в течение 10–15 мин. После удаления *n*-бутанола в вакууме, выход солей **1-45** составил 94–97%.



1-44



R = H, R¹ = Me, R² = Me **5**, Me(CH₂)₄ **6**, Me(CH₂)₅ **7**, Me(CH₂)₆ **8**, 1-Ad **9**, 4-MeC₆H₄ **10**, 2-ClC₆H₄ **11**, 4-ClC₆H₄ **12**, 2,4-Cl₂C₆H₃ **13**, 4-BrC₆H₄ **14**; R¹ = Et, R² = Me(CH₂)₂ **15**, Me₂CH **16**, Me₂CCH₂ **17**, C₆H₅ **18**; R = Me, R¹ = Me, R² = Me **19**, Et **20**, Pr **21**, Me₂CH **22**, Me(CH₂)₃ **23**, Me(CH₂)₄ **24**, Me(CH₂)₅ **25**, Me(CH₂)₆ **26**, Me(CH₂)₁₁ **27**, 1-Ad **28**, C₆H₅ **29**, 4-MeC₆H₄ **30**, 2-ClC₆H₄ **31**, 4-ClC₆H₄ **32**, 2,4-Cl₂C₆H₃ **33**, 4-BrC₆H₄ **34**, 4-O₂NC₆H₄ **35**, MeO **36**, EtO **37**; R¹ = Et, R² = Me **38**, Et **39**, Pr **40**, Me₂CH **41**, Me₂CCH₂ **42**, MeO **43**, EtO **44**.

Полученные соли **1-45** - интенсивно окрашенные в желто-коричневый цвет хрупкие кристаллические вещества, растворимые при нагревании в *n*-бутаноле и диметилсульфоксиде, и не растворимые в воде. Они не гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0-5°C в темноте. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ЯМР ¹H и ИК спектров. Чистота полученных соединений составила 98±1%.

Полученные соли 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты **1-45** имеют следующую температуру плавления и состав: **1** - т. пл. 45°C, C₃₂H₄₈FeN₂O₆; **2** - т. пл. 162°C, C₃₂H₄₄FeN₂O₆; **3** - т. пл. 186°C, C₆₆H₉₆FeN₂O₈; **4** - т. пл. 73°C,

$C_{30}H_{24}FeN_2O_6$; **5** - т. пл. 295°C, $C_{64}H_{56}FeN_2O_{12}$; **6** - т. пл. 239°C, $C_{72}H_{72}FeN_2O_{12}$; **7** - т. пл. 217°C, $C_{74}H_{76}FeN_2O_{12}$; **8** - т. пл. 195°C, $C_{76}H_{80}FeN_2O_{12}$; **9** - т. пл. 330°C, $C_{82}H_{80}FeN_2O_{12}$; **10** - т. пл. 285°C, $C_{76}H_{64}FeN_2O_{12}$; **11** - т. пл. 290°C, $C_{74}H_{58}Cl_2FeN_2O_{12}$; **12** - т. пл. 245°C, $C_{74}H_{58}Cl_2FeN_2O_{12}$; **13** - т. пл. 247°C, $C_{74}H_{56}Cl_4FeN_2O_{12}$; **14** - т. пл. 292°C, $C_{74}H_{58}Br_2FeN_2O_{12}$; **15** - т. пл. 254°C, $C_{70}H_{68}FeN_2O_{12}$; **16** - т. пл. 272°C, $C_{70}H_{68}FeN_2O_{12}$; **17** - т. пл. 270°C, $C_{72}H_{72}FeN_2O_{12}$; **18** - т. пл. 255°C, $C_{76}H_{64}FeN_2O_{12}$; **19** - т. пл. 285°C, $C_{68}H_{64}FeN_2O_{12}$; **20** - т. пл. 250°C, $C_{70}H_{68}FeN_2O_{12}$; **21** - т. пл. 249°C, $C_{72}H_{72}FeN_2O_{12}$; **22** - т. пл. 238°C, $C_{72}H_{72}FeN_2O_{12}$; **23** - т. пл. 227°C, $C_{74}H_{76}FeN_2O_{12}$; **24** - т. пл. 204°C, $C_{76}H_{80}FeN_2O_{12}$; **25** - т. пл. 184°C, $C_{78}H_{84}FeN_2O_{12}$; **26** - т. пл. 200°C, $C_{80}H_{88}FeN_2O_{12}$; **27** - т. пл. 121°C, $C_{90}H_{108}FeN_2O_{12}$; **28** - т. пл. 305°C, $C_{86}H_{88}FeN_2O_{12}$; **29** - т. пл. 270°C, $C_{78}H_{68}FeN_2O_{12}$; **30** - т. пл. 263°C, $C_{80}H_{72}FeN_2O_{12}$; **31** - т. пл. 280°C, $C_{78}H_{66}Cl_2FeN_2O_{12}$; **32** - т. пл. 245°C, $C_{78}H_{66}Cl_2FeN_2O_{12}$; **33** - т. пл. 268°C, $C_{78}H_{64}Cl_4FeN_2O_{12}$; **34** - т. пл. 288°C, $C_{78}H_{66}Br_2FeN_2O_{12}$; **35** - т. пл. 275°C, $C_{78}H_{66}FeN_4O_{16}$; **36** - т. пл. 255°C, $C_{68}H_{64}FeN_2O_{14}$; **37** - т. пл. 247°C, $C_{70}H_{68}FeN_2O_{14}$; **38** - т. пл. 257°C, $C_{70}H_{68}FeN_2O_{12}$; **39** - т. пл. 239°C, $C_{72}H_{72}FeN_2O_{12}$; **40** - т. пл. 220°C, $C_{74}H_{76}FeN_2O_{12}$; **41** - т. пл. 248°C, $C_{74}H_{76}FeN_2O_{12}$; **42** - т. пл. 247°C, $C_{76}H_{80}FeN_2O_{12}$; **43** - т. пл. 237°C, $C_{70}H_{68}FeN_2O_{14}$; **44** - т. пл. 253°C, $C_{72}H_{72}FeN_2O_{14}$; **45** - т. пл. 74°C, $C_{48}H_{40}FeP_2O_4$.

В ИК спектрах полученных соединений **1-45**, записанных в таблетках в КВг на ИК Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nicolet, присутствуют полосы поглощения, подтверждающие их структуру. В солях идентифицированы полосы поглощения $[NH]^+$ в области 3300-3190 cm^{-1} и (C=O) карбоксильной группы в виде двух пиков поглощения низкой интенсивности в области 1670±10 и 1570±10 cm^{-1} . В ЯМР 1H спектрах солей 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты **1-45**, записанных для 5% растворов в $(CD_3)_2SO$ (внутренний стандарт - ТМС) на спектрометре BS-587A (100 МГц, Tesla), идентифицированы сигналы следующих функциональных групп (δ , м.д.): 4.15-4.80 м (8H, 2C₅H₄). В соединениях **5-44** присутствует сигнал в области 8.30-9.10 уш. с - $[NH_2]^+$. В ИК и ЯМР 1H спектрах солей 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты **1-45** присутствуют полосы поглощения и сигналы, соответствующие входящим в их состав основаниям.

Более детально материалы подглавы 5.7. изложены в работах [109, 110].

5.8. Соли глицирризиновой кислоты и гетероциклических аминов – производных ванилина

Глицирризиновая (20 β -карбокси-11-оксо-30-норолеан-12-ен-3 β -ил-2-О- β -D-глюкопиранозидуруновая) кислота **1**, брутто-формула $C_{42}H_{62}O_{16}$, содержится и добывается из корня солодки (*Glycyrrhiza glabra*), относится к стероидным сапонинам и сходна по строению с гормонами, вырабатываемыми корой надпочечников (кортизоном, гидрокортизоном и т.д.). Глицирризиновая кислота **1**

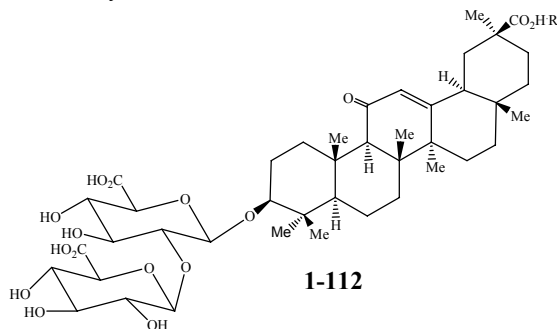
и ее соли щелочных металлов обладают ярко выраженным противовирусным действием – ингибируют фосфокиназу и останавливают фосфорилирование клеточных и кодируемых вирусами белков в инфицированных клетках, инактивируют вирусы вне клеток, при этом вирусы опоясывающего лишая и простого герпеса – необратимо, блокируют внедрение активных вирусных частиц внутрь клетки и нарушают способность вирусов к синтезу новых структурных компонентов. Лекарственные препараты на основе глицирризиновой кислоты **1** эффективны против вирусных инфекций половых органов (вирус *Herpes simplex*, тип 2), кожи и слизистых полости рта и носа (вирусы *Herpes simplex*, 1 и 2 типа). Впервые об антивирусном действии глицирризиновой кислоты **1** в отношении вируса простого герпеса (*Herpes simplex*) и вируса ветряной оспы (*Varicella zoster*) было сообщено исходя из данных, полученных *in vitro*, а впоследствии эти данные были подтверждены на лабораторных животных другими исследователями, в частности, в отношении вирусов гепатитов *A* (*HAV*) и *B* (*HBV*). Было установлено, что глицирризиновая кислота **1** модифицирует гликозилирование и сialiрование поверхностного антигена вируса гепатита *B* (*HBsAg*), приводя к его задержке в аппарате Гольджи, чем, видимо, и объясняется его положительное влияние при лечении *HBV*-инфекции. Механизмы антивирусного действия глицирризиновой кислоты **1** при *HCV*-инфекции до настоящего времени остаются неизвестными. Однако стимуляция глицирризиновой кислотой **1** синтеза интерферона-гамма с последующей активацией макрофагов и *B*-лимфоцитов, усилением фагоцитоза и продукцией антител, активацией *NK*-клеток, несомненно, вносит вклад в течение хронического гепатита *C*. В то же время ингибирование глицирризиновой кислотой **1** протеинкиназы *P* влечет за собой угнетение фосфорилирования белков, кодируемых вирусом в инфицированных клетках, вызывает цитотоксичность, опосредованную $CD4^{+}$ *T*-клетками и фактором некроза опухоли-альфа. Глицирризин рецепторных участков мембраны ингибирует проникновение вируса в клетку за счет блокирования углеводных ферментов, что указывает на возможное подавляющее действие непосредственно на РНК вируса (*HCV RNA*), кроме того, в отличие от интерферона-альфа, ингибирующего позднюю стадию цикла репликации вируса, глицирризиновая кислота **1** активна на его ранней стадии [345-355].



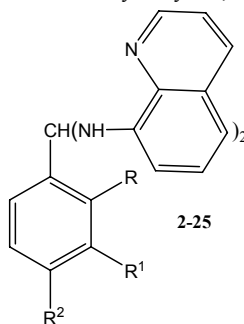
Рис. 8. Солодка – источник глицирризиновой кислоты.

Поиск путей синтеза широкой серии соединений на основе глицирризиновой кислоты **1**, в том числе ее аминовых и фосфиновых солей, стимулирует исследования в этом направлении [7, 103].

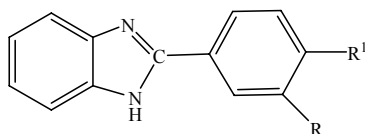
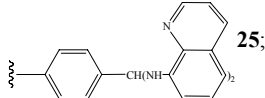
Неизвестные ранее аминовые соли глицирризиновой кислоты **2-112** были получены с практически количественным выходом 94-97%, взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях 1:1, глицирризиновой кислоты **1** и соответствующих аминов в абсолютном метаноле. Реакцию проводили при кипячении в течении 10-15 мин. После удаления метанола в вакууме, были получены соли глицирризиновой кислоты **2-112**, в том числе, содержащие диаминалы **2-25**, 2-[3-(алкокси)-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолы (**26-50** и гексагидробензо[*a*]акридины **51-112**, представляющие собой бесцветные или слабоокрашенные хрупкие кристаллические вещества, плохо растворимые в углеводородах, хлороформе и воде, растворимые в диметилсульфоксиде, метаноле и ацетоне. Они не гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0-5°C в темноте. Строение синтезированных соединений **2-112** было подтверждено данными элементного анализа, ЯМР ¹H и ИК спектров. Чистота полученных соединений составила 98±1%.



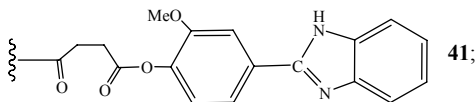
R = отсутствует **1**,



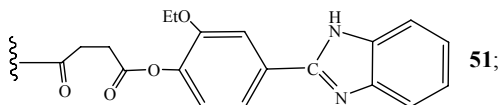
R = R² = OH, R¹ = H **2**; R = H, R¹ = OMe, R² = OC(O)Et **3**, OC(O)Pr **4**, OC(O)CHMe₂ **5**, OC(O)(CH₂)₃Me **6**, OC(O)(CH₂)₆Me **7**, OC(O)(CH₂)₁₆Me **8**, OC(O)C(Me)=CH₂ **9**, OC(O)CH₂CH(Me)C₆H₅ **10**, OC(O)C₆H₅ **11**, OC(O)C₆H₃Cl₂-2,4 **12**, OC(O)C₆H₄Br-4 **13**, OC(O)C₆H₄(NO₂)-3 **14**, OC(O)Ad-1 **15**, OC(O)OMe **16**, OC(O)OEt **17**; R¹ = OEt, R² = OC(O)Et **18**, OC(O)Pr **19**, OC(O)CHMe₂ **20**, OC(O)C₆H₄Me-4 **21**, OC(O)Ad-1 **22**, OC(O)OMe **23**, OC(O)OEt **24**; R = R¹ = H, R² =

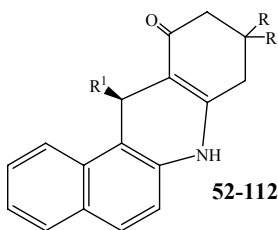


R = H, R¹ = OMe **26**; R = OMe, R¹ = OH **27**; R = R¹ = OMe **28**; R = OMe, R¹ = OC(O)Me **29**, OC(O)Et **30**, OC(O)CHMe₂ **31**, OC(O)(CH₂)₃Me **32**, OC(O)(CH₂)₁₆Me **33**, OC(O)C(Me)=CH₂ **34**, OC(O)CH₂C₆H₅ **35**, OC(O)CH₂CH(Me)C₆H₅ **36**, OC(O)C₆H₅ **37**, OC(O)C₆H₃Cl₂-2,4 **38**, OC(O)C₆H₄Br-4 **39**, OC(O)C₆H₄(NO₂)-3 **40**; R = OMe, R¹ =

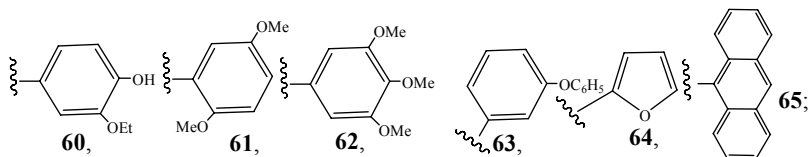


R = OEt, R¹ = OMe **42**, OC(O)Me **43**; OC(O)Et **44**, OC(O)Pr **45**, OC(O)CHMe₂ **46**, OC(O)(CH₂)₃Me **47**, OC(O)C₆H₄Me-4 **48**; OC(O)OMe **49**, OC(O)OEt **50**; R = OEt, R¹ =

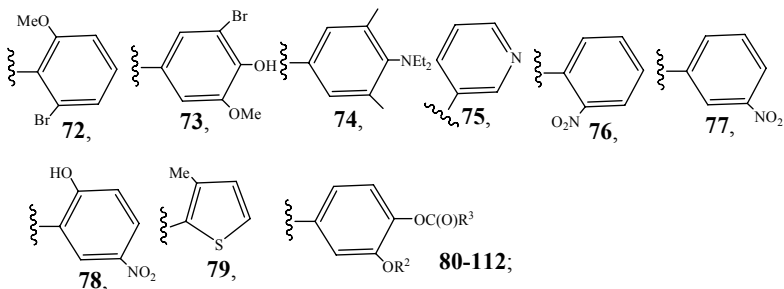




R = H, R¹ = C₆H₅ **52**, C₆H₄Me-2 **53**, C₆H₄Me-4 **54**, C₆H₄Et-4 **55**, C₆H₄CHMe₂-4 **56**, C₆H₄OMe-3 **57**, C₆H₄OEt-4 **58**, C₆H₄OPr-4 **59**; R = H, R¹ =



R = H, R¹ = C₆H₄F-4 **66**, C₆H₄CF₃-2 **67**, C₆H₄Cl-2 **68**, C₆H₄Cl-3 **69**, C₆H₃Cl₂-2,4 **70**, C₆H₄Br-3 **71**, R = H, R¹ =



R = H, R² = Me, R³ = Me **80**, Et **81**, CHMe₂ **82**, (CH₂)₃Me **83**, (CH₂)₄Me **84**, (CH₂)₅Me **85**, (CH₂)₆Me **86**, C₆H₄Me-4 **87**, C₆H₄Cl-2 **88**, C₆H₄Cl-4 **89**, C₆H₃Cl₂-2,4 **90**, C₆H₄Br-4 **91**, Ad-1 **92**; R² = Et, R³ = Me **93**, Et **94**, CHMe₂ **95**, CH₂CHMe₂ **96**, C₆H₅ **97**; R = Me, R² = Me, R³ = Et **98**, Pr **99**, CHMe₂ **100**, (CH₂)₃Me **101**, (CH₂)₆Me **102**, C₆H₅ **103**, C₆H₄Cl-2 **104**, C₆H₄Cl-4 **105**, C₆H₃Cl₂-2,4 **106**, C₆H₄Br-4 **107**, C₆H₄(NO₂)-4 **108**, Ad-1 **109**; R² = Et, R³ = Et **110**, CHMe₂ **111**, CH₂CHMe₂ **112**.

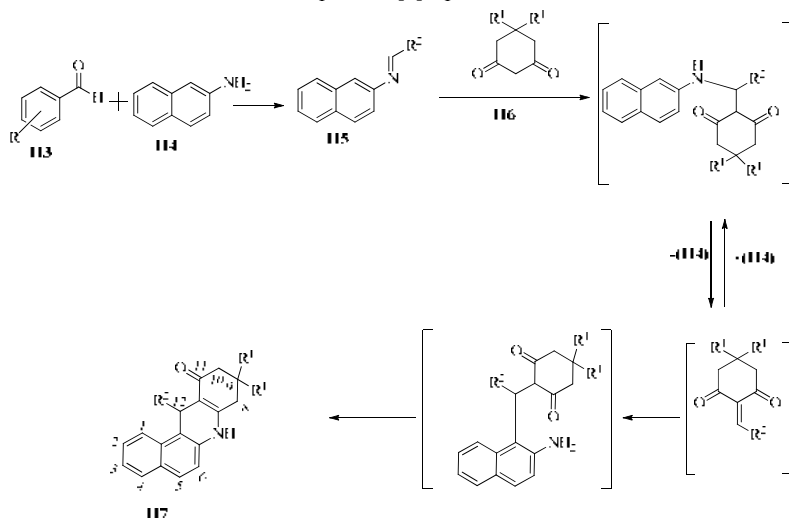
Полученные соли глицирризиновой кислоты **2-112** имеют следующую температуру плавления и состав: **2** – т. пл. 204 °C, C₆₇H₈₂N₄O₁₈; **3** – т. пл. 154 °C, C₇₁H₈₈N₄O₁₉; **4** – т. пл. 144°C, C₇₂H₉₀N₄O₁₉; **5** – т. пл. 140°C, C₇₂H₉₀N₄O₁₉; **6** – т. пл. 138°C, C₇₃H₉₂N₄O₁₉; **7** – т. пл. 104°C, C₇₆H₉₈N₄O₁₉; **8** – т. пл. 53°C, C₈₆H₁₁₈N₄O₁₉; **9** – т. пл. 182°C, C₇₂H₈₈N₄O₁₉; **10** – т. пл. 175°C, C₇₈H₉₄N₄O₁₉; **11** – т. пл. 135°C, C₇₅H₈₈N₄O₁₉; **12** – т. пл. 132°C, C₇₅H₈₆Cl₂N₄O₁₉; **13** – т. пл. 131°C, C₇₅H₈₇BrN₄O₁₉; **14** – т. пл. 170°C, C₇₅H₈₇N₅O₂₁; **15** – т. пл. 214°C, C₇₉H₉₈N₄O₁₉; **16** – т. пл. 158°C, C₇₀H₈₆N₄O₂₀; **17** – т. пл. 138°C, C₇₁H₈₈N₄O₂₀; **18** – т. пл. 152°C, C₇₂H₉₀N₄O₁₉; **19** – т. пл. 134°C, C₇₃H₉₂N₄O₁₉; **20** – т. пл. 154°C, C₇₃H₉₂N₄O₁₉; **21** – т. пл. 132°C, C₇₇H₉₂N₄O₁₉; **22** – т. пл. 218°C, C₈₀H₁₀₀N₄O₁₉; **23** – т. пл. 138°C, C₇₁H₈₈N₄O₂₀; **24** – т. пл. 140°C, C₇₂H₉₀N₄O₂₀; **25** – т. пл. 126°C, C₉₂H₁₀₀N₈O₁₆; **26** – т. пл. 218°C,

$C_{56}H_{74}N_2O_{17}$; **27** – т. пл. $216^{\circ}C$, $C_{56}H_{74}N_2O_{18}$; **28** – т. пл. $194^{\circ}C$, $C_{57}H_{76}N_2O_{18}$; **29** – т. пл. $209^{\circ}C$, $C_{58}H_{76}N_2O_{19}$; **30** – т. пл. $212^{\circ}C$, $C_{59}H_{78}N_2O_{19}$; **31** – т. пл. $214^{\circ}C$, $C_{60}H_{80}N_2O_{19}$; **32** – т. пл. $186^{\circ}C$, $C_{61}H_{82}N_2O_{19}$; **33** – т. пл. $68^{\circ}C$, $C_{74}H_{108}N_2O_{19}$; **34** – т. пл. $217^{\circ}C$, $C_{60}H_{78}N_2O_{19}$; **35** – т. пл. $170^{\circ}C$, $C_{64}H_{80}N_2O_{19}$; **36** – т. пл. $199^{\circ}C$, $C_{66}H_{84}N_2O_{19}$; **37** – т. пл. $219^{\circ}C$, $C_{63}H_{78}N_2O_{19}$; **38** – т. пл. $203^{\circ}C$, $C_{63}H_{76}Cl_2N_2O_{19}$; **39** – т. пл. $217^{\circ}C$, $C_{63}H_{77}BrN_2O_{19}$; **40** – т. пл. $212^{\circ}C$, $C_{63}H_{77}N_3O_{21}$; **41** – т. пл. $220^{\circ}C$, $C_{74}H_{88}N_4O_{22}$; **42** – т. пл. $210^{\circ}C$, $C_{58}H_{78}N_2O_{18}$; **43** – т. пл. $214^{\circ}C$, $C_{59}H_{78}N_2O_{19}$; **44** – т. пл. $195^{\circ}C$, $C_{60}H_{80}N_2O_{19}$; **45** – т. пл. $193^{\circ}C$, $C_{61}H_{82}N_2O_{19}$; **46** – т. пл. $215^{\circ}C$, $C_{61}H_{82}N_2O_{19}$; **47** – т. пл. $174^{\circ}C$, $C_{62}H_{84}N_2O_{19}$; **48** – т. пл. $215^{\circ}C$, $C_{65}H_{82}N_2O_{19}$; **49** – т. пл. $210^{\circ}C$, $C_{59}H_{78}N_2O_{20}$; **50** – т. пл. $194^{\circ}C$, $C_{60}H_{80}N_2O_{20}$; **51** – т. пл. $216^{\circ}C$, $C_{76}H_{92}N_4O_{22}$; **52** – т. пл. $248^{\circ}C$, $C_{65}H_{81}NO_{17}$; **53** – т. пл. $244^{\circ}C$, $C_{66}H_{83}NO_{17}$; **54** – т. пл. $239^{\circ}C$, $C_{66}H_{83}NO_{17}$; **55** – т. пл. $234^{\circ}C$, $C_{67}H_{85}NO_{17}$; **56** – т. пл. $240^{\circ}C$, $C_{68}H_{87}NO_{17}$; **57** – т. пл. $238^{\circ}C$, $C_{66}H_{83}NO_{18}$; **58** – т. пл. $240^{\circ}C$, $C_{67}H_{85}NO_{18}$; **59** – т. пл. $244^{\circ}C$, $C_{68}H_{87}NO_{18}$; **60** – т. пл. $247^{\circ}C$, $C_{67}H_{85}NO_{19}$; **61** – т. пл. $238^{\circ}C$, $C_{67}H_{85}NO_{19}$; **62** – т. пл. $231^{\circ}C$, $C_{68}H_{87}NO_{20}$; **63** – т. пл. $232^{\circ}C$, $C_{71}H_{85}NO_{18}$; **64** – т. пл. $237^{\circ}C$, $C_{63}H_{79}NO_{18}$; **65** – т. пл. $232^{\circ}C$, $C_{73}H_{85}NO_{17}$; **66** – т. пл. $235^{\circ}C$, $C_{65}H_{80}FNO_{17}$; **67** – т. пл. $233^{\circ}C$, $C_{66}H_{80}F_3NO_{17}$; **68** – т. пл. $227^{\circ}C$, $C_{65}H_{80}ClNO_{17}$; **69** – т. пл. $230^{\circ}C$, $C_{65}H_{80}ClNO_{17}$; **70** – т. пл. $240^{\circ}C$, $C_{65}H_{79}Cl_2NO_{17}$; **71** – т. пл. $238^{\circ}C$, $C_{65}H_{80}BrNO_{17}$; **72** – т. пл. $239^{\circ}C$, $C_{66}H_{82}BrNO_{18}$; **73** – т. пл. $242^{\circ}C$, $C_{66}H_{82}BrNO_{19}$; **74** – т. пл. $248^{\circ}C$, $C_{69}H_{90}N_2O_{17}$; **75** – т. пл. $236^{\circ}C$, $C_{64}H_{80}N_2O_{17}$; **76** – т. пл. $244^{\circ}C$, $C_{65}H_{80}N_2O_{19}$; **77** – т. пл. $238^{\circ}C$, $C_{65}H_{80}N_2O_{19}$; **78** – т. пл. $236^{\circ}C$, $C_{65}H_{80}N_2O_{20}$; **79** – т. пл. $239^{\circ}C$, $C_{64}H_{81}NO_{17S}$; **80** – т. пл. $232^{\circ}C$, $C_{68}H_{85}NO_{20}$; **81** – т. пл. $233^{\circ}C$, $C_{69}H_{87}NO_{20}$; **82** – т. пл. $230^{\circ}C$, $C_{70}H_{89}NO_{20}$; **83** – т. пл. $227^{\circ}C$, $C_{71}H_{91}NO_{20}$; **84** – т. пл. $228^{\circ}C$, $C_{72}H_{93}NO_{20}$; **85** – т. пл. $229^{\circ}C$, $C_{73}H_{95}NO_{20}$; **86** – т. пл. $207^{\circ}C$, $C_{74}H_{97}NO_{20}$; **87** – т. пл. $245^{\circ}C$, $C_{74}H_{89}NO_{20}$; **88** – т. пл. $235^{\circ}C$, $C_{73}H_{86}ClNO_{20}$; **89** – т. пл. $234^{\circ}C$, $C_{73}H_{86}ClNO_{20}$; **90** – т. пл. $238^{\circ}C$, $C_{73}H_{85}Cl_2NO_{20}$; **91** – т. пл. $241^{\circ}C$, $C_{73}H_{86}BrNO_{20}$; **92** – т. пл. $247^{\circ}C$, $C_{77}H_{97}NO_{20}$; **93** – т. пл. $236^{\circ}C$, $C_{69}H_{87}NO_{20}$; **94** – т. пл. $238^{\circ}C$, $C_{70}H_{89}NO_{20}$; **95** – т. пл. $244^{\circ}C$, $C_{71}H_{91}NO_{20}$; **96** – т. пл. $236^{\circ}C$, $C_{72}H_{93}NO_{20}$; **97** – т. пл. $238^{\circ}C$, $C_{74}H_{89}NO_{20}$; **98** – т. пл. $236^{\circ}C$, $C_{71}H_{91}NO_{20}$; **99** – т. пл. $237^{\circ}C$, $C_{72}H_{93}NO_{20}$; **100** – т. пл. $230^{\circ}C$, $C_{72}H_{93}NO_{20}$; **101** – т. пл. $227^{\circ}C$, $C_{73}H_{95}NO_{20}$; **102** – т. пл. $218^{\circ}C$, $C_{76}H_{101}NO_{20}$; **103** – т. пл. $236^{\circ}C$, $C_{75}H_{91}NO_{20}$; **104** – т. пл. $242^{\circ}C$, $C_{75}H_{90}ClNO_{20}$; **105** – т. пл. $238^{\circ}C$, $C_{75}H_{90}ClNO_{20}$; **106** – т. пл. $248^{\circ}C$, $C_{75}H_{89}Cl_2NO_{20}$; **107** – т. пл. $242^{\circ}C$, $C_{75}H_{90}BrNO_{20}$; **108** – т. пл. $245^{\circ}C$, $C_{75}H_{90}N_2O_{22}$; **109** – т. пл. $241^{\circ}C$, $C_{99}H_{101}NO_{20}$; **110** – т. пл. $235^{\circ}C$, $C_{72}H_{93}NO_{20}$; **111** – т. пл. $232^{\circ}C$, $C_{73}H_{95}NO_{20}$; **112** – т. пл. $233^{\circ}C$, $C_{74}H_{97}NO_{20}$.

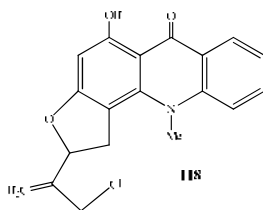
Строение синтезированных солей глицирризиновой кислоты **2-112** подтверждено данными элементного анализа, ИК- УФ- и ЯМР 1H спектров. В ИК-спектрах соединений **2-112** присутствуют следующие полосы поглощения (ν , cm^{-1}): OH – 3700-2200; $CH_{алф.}$ – 2990-2830; $C=O$ – 1760-1580; CH_2 – 1465-1455; $C-O$ – 1215-1020 cm^{-1} . В УФ спектрах соединений **2-112** присутствуют характерные максимумы поглощения, $[\lambda_{макс.}, nm(\epsilon)]$: 250 (8000). В спектрах ЯМР 1H соединений **2-112** присутствуют следующие сигналы протонов фрагмента

глицирризиновой кислоты (δ , м.д.): 0.69 ± 1 с (Me), 0.72 ± 0.01 с (Me), 0.92 ± 0.01 с (Me), 1.00 ± 0.01 с (2Me), 1.07 ± 0.01 с (Me), 1.31 ± 0.01 с (Me), 5.40 ± 0.02 уш. с (=CH), 7.12 ± 0.5 уш. с (COOH), 12.2 ± 1.0 уш. с. (COOH), в солях присутствуют сигналы $[\text{NH}]^+$, $[\text{NH}_2]^+$ и $[\text{PH}]^+$ в виде уширенных синглетов в области 7.00-12.20 м.д., которые иногда накладываются на сигналы ароматических протонов.

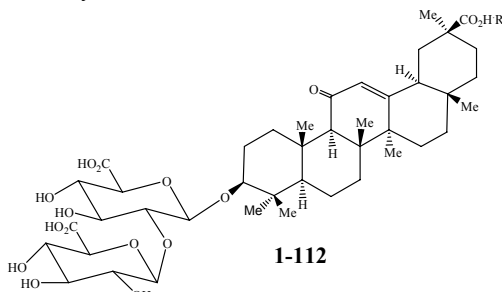
По аналогичной методике были получены соли глицирризиновой кислоты **2-112** с практически количественным выходом 94-97%, взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях 1:1, глицирризиновой кислоты **1** и соответствующих гетероциклических аминов в абсолютном метаноле. Реакцию проводили при кипячении в течении 10-15 мин. После удаления метанола в вакууме, были выделены соли глицирризиновой кислоты **2-112**, содержащие диаминали **2-25**, 2-[3-(алкокси)-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолы **26-50** и гексагидробензо[*a*]акридоны **51-112**.



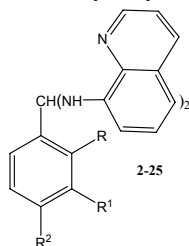
Исходные гетероциклические амины **117** для синтеза соединений **51-112** и являющиеся аналогами природного алкалоида акридонового ряда, присутствующего в растениях рода *Ruta*: *R. Bracteosa*, *R. Macrophgela* и *R. Chalepensis* **118**, были синтезированы на основе замещенных бензальдегидов **113** и получены трехкомпонентной конденсацией 2-нафтиламина **114**, замещенных бензальдегидов **113** и циклогексан-1,3-дионов **116**.



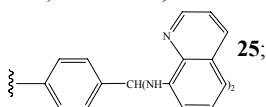
Полученные соли глицирризиновой кислоты **2-112** представляют собой бесцветные или слабоокрашенные хрупкие кристаллические вещества, плохо растворимые в углеводородах, хлороформе и воде, растворимые в диметилсульфоксиде, метаноле и ацетоне. Они не гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0-5°C в темноте. Строение синтезированных соединений **2-112** было подтверждено данными элементного анализа, ЯМР ^1H и ИК спектров. Чистота полученных соединений составила $98 \pm 1\%$.

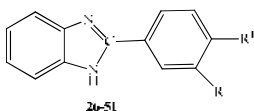


R = отсутствует **1**,

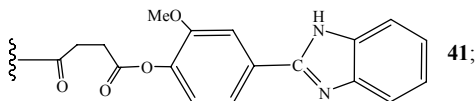


R = R² = OH, R¹ = H **2**; R = H, R¹ = OMe, R² = OC(O)Et **3**, OC(O)Pr **4**, OC(O)CHMe₂ **5**, OC(O)(CH₂)₃Me **6**, OC(O)(CH₂)₆Me **7**, OC(O)(CH₂)₁₆Me **8**, OC(O)C(Me)=CH₂ **9**, OC(O)CH₂CH(Me)C₆H₅ **10**, OC(O)C₆H₅ **11**, OC(O)C₆H₃Cl₂-2,4 **12**, OC(O)C₆H₄Br-4 **13**, OC(O)C₆H₄(NO₂)-3 **14**, OC(O)Ad-1 **15**, OC(O)OMe **16**, OC(O)OEt **17**; R¹ = OEt, R² = OC(O)Et **18**, OC(O)Pr **19**, OC(O)CHMe₂ **20**, OC(O)C₆H₄Me-4 **21**, OC(O)Ad-1 **22**, OC(O)OMe **23**, OC(O)OEt **24**; R = R¹ = H, R² =

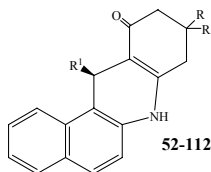
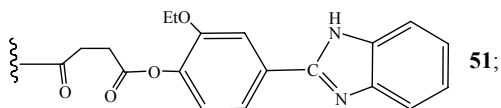




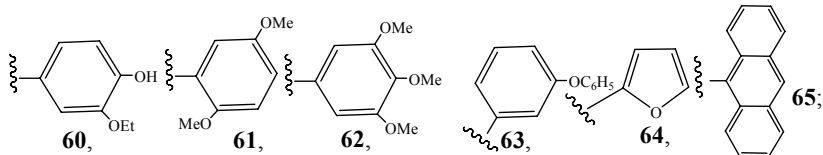
R = H, R¹ = OMe **26**; R = OMe, R¹ = OH **27**; R = R¹ = OMe **28**; R = OMe, R¹ = OC(O)Me **29**; OC(O)Et **30**, OC(O)CHMe₂ **31**, OC(O)(CH₂)₃Me **32**, OC(O)(CH₂)₁₆Me **33**, OC(O)C(Me)=CH₂ **34**, OC(O)CH₂C₆H₅ **35**, OC(O)CH₂CH(Me)C₆H₅ **36**, OC(O)C₆H₅ **37**, OC(O)C₆H₃Cl₂-2,4 **38**, OC(O)C₆H₄Br-4 **39**, OC(O)C₆H₄(NO₂)-3 **40**; R = OMe, R¹ =



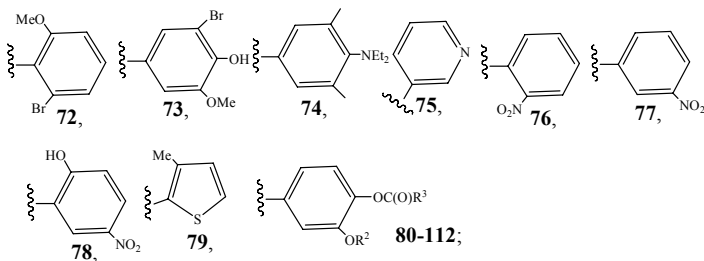
R = OEt, R¹ = OMe **42**, OC(O)Me **43**; OC(O)Et **44**, OC(O)Pr **45**, OC(O)CHMe₂ **46**, OC(O)(CH₂)₃Me **47**, OC(O)C₆H₄Me-4 **48**; OC(O)OMe **49**, OC(O)OEt **50**; R = OEt, R¹ =



R = H, R¹ = C₆H₅ **52**, C₆H₄Me-2 **53**, C₆H₄Me-4 **54**, C₆H₄Et-4 **55**, C₆H₄CHMe₂-4 **56**, C₆H₄OMe-3 **57**, C₆H₄OEt-4 **58**, C₆H₄OPr-4 **59**; R = H, R¹ =



R = H, R¹ = C₆H₄F-4 **66**, C₆H₄CF₃-2 **67**, C₆H₄Cl-2 **68**, C₆H₄Cl-3 **69**, C₆H₃Cl₂-2,4 **70**, C₆H₄Br-3 **71**, R = H, R¹ =



R = H, R² = Me, R³ = Me **80**, Et **81**, CHMe₂ **82**, (CH₂)₃Me **83**, (CH₂)₄Me **84**, (CH₂)₅Me **85**, (CH₂)₆Me **86**, C₆H₄Me-4 **87**, C₆H₄Cl-2 **88**, C₆H₄Cl-4 **89**, C₆H₃Cl₂-2,4 **90**, C₆H₄Br-4 **91**, Ad-1 **92**; R² = Et, R³ = Me **93**, Et **94**, CHMe₂ **95**, CH₂CHMe₂ **96**, C₆H₅ **97**; R = Me, R² = Me, R³ = Et **98**, Pr **99**, CHMe₂ **100**, (CH₂)₃Me **101**, (CH₂)₆Me **102**, C₆H₅ **103**, C₆H₄Cl-2 **104**, C₆H₄Cl-4 **105**, C₆H₃Cl₂-2,4 **106**, C₆H₄Br-4 **107**, C₆H₄(NO₂)-4 **108**, Ad-1 **109**; R² = Et, R³ = Et **110**, CHMe₂ **111**, CH₂CHMe₂ **112**.

Полученные соли глицирризиновой кислоты **2-112** имели следующую температуру плавления и состав: **2** – т. пл. 204 °C, C₆₇H₈₂N₄O₁₈; **3** – т. пл. 154 °C, C₇₁H₈₈N₄O₁₉; **4** – т. пл. 144 °C, C₇₂H₉₀N₄O₁₉; **5** – т. пл. 140 °C, C₇₂H₉₀N₄O₁₉; **6** – т. пл. 138 °C, C₇₃H₉₂N₄O₁₉; **7** – т. пл. 104 °C, C₇₆H₉₈N₄O₁₉; **8** – т. пл. 53 °C, C₈₆H₁₁₈N₄O₁₉; **9** – т. пл. 182 °C, C₇₂H₈₈N₄O₁₉; **10** – т. пл. 175 °C, C₇₈H₉₄N₄O₁₉; **11** – т. пл. 135 °C, C₇₅H₈₈N₄O₁₉; **12** – т. пл. 132 °C, C₇₅H₈₆Cl₂N₄O₁₉; **13** – т. пл. 131 °C, C₇₅H₈₇BrN₄O₁₉; **14** – т. пл. 170 °C, C₇₅H₈₇N₅O₂₁; **15** – т. пл. 214 °C, C₇₉H₉₈N₄O₁₉; **16** – т. пл. 158 °C, C₇₀H₈₆N₄O₂₀; **17** – т. пл. 138 °C, C₇₁H₈₈N₄O₂₀; **18** – т. пл. 152 °C, C₇₂H₉₀N₄O₁₉; **19** – т. пл. 134 °C, C₇₃H₉₂N₄O₁₉; **20** – т. пл. 154 °C, C₇₃H₉₂N₄O₁₉; **21** – т. пл. 132 °C, C₇₇H₉₂N₄O₁₉; **22** – т. пл. 218 °C, C₈₀H₁₀₀N₄O₁₉; **23** – т. пл. 138 °C, C₇₁H₈₈N₄O₂₀; **24** – т. пл. 140 °C, C₇₂H₉₀N₄O₂₀; **25** – т. пл. 126 °C, C₉₂H₁₀₀N₈O₁₆; **26** – т. пл. 218 °C, C₅₆H₇₄N₂O₁₇; **27** – т. пл. 216 °C, C₅₆H₇₄N₂O₁₈; **28** – т. пл. 194 °C, C₅₇H₇₆N₂O₁₈; **29** – т. пл. 209 °C, C₅₈H₇₆N₂O₁₉; **30** – т. пл. 212 °C, C₅₉H₇₈N₂O₁₉; **31** – т. пл. 214 °C, C₆₀H₈₀N₂O₁₉; **32** – т. пл. 186 °C, C₆₁H₈₂N₂O₁₉; **33** – т. пл. 68 °C, C₇₄H₁₀₈N₂O₁₉; **34** – т. пл. 217 °C, C₆₀H₇₈N₂O₁₉; **35** – т. пл. 170 °C, C₆₄H₈₀N₂O₁₉; **36** – т. пл. 199 °C, C₆₆H₈₄N₂O₁₉; **37** – т. пл. 219 °C, C₆₃H₇₈N₂O₁₉; **38** – т. пл. 203 °C, C₆₃H₇₆Cl₂N₂O₁₉; **39** – т. пл. 217 °C, C₆₃H₇₇BrN₂O₁₉; **40** – т. пл. 212 °C, C₆₃H₇₇N₃O₂₁; **41** – т. пл. 220 °C, C₇₄H₈₈N₄O₂₂; **42** – т. пл. 210 °C, C₅₈H₇₈N₂O₁₈; **43** – т. пл. 214 °C, C₅₉H₇₈N₂O₁₉; **44** – т. пл. 195 °C, C₆₀H₈₀N₂O₁₉; **45** – т. пл. 193 °C, C₆₁H₈₂N₂O₁₉; **46** – т. пл. 215 °C, C₆₁H₈₂N₂O₁₉; **47** – т. пл. 174 °C, C₆₂H₈₄N₂O₁₉; **48** – т. пл. 215 °C, C₆₅H₈₂N₂O₁₉; **49** – т. пл. 210 °C, C₅₉H₇₈N₂O₂₀; **50** – т. пл. 194 °C, C₆₀H₈₀N₂O₂₀; **51** – т. пл. 216 °C, C₇₆H₉₂N₄O₂₂; **52** – т. пл. 248 °C, C₆₅H₈₁NO₁₇; **53** – т. пл. 244 °C, C₆₆H₈₃NO₁₇; **54** – т. пл. 239 °C, C₆₆H₈₃NO₁₇; **55** – т. пл. 234 °C, C₆₇H₈₅NO₁₇; **56** – т. пл. 240 °C, C₆₈H₈₇NO₁₇; **57** – т. пл. 238 °C, C₆₆H₈₃NO₁₈; **58** – т. пл. 240 °C, C₆₇H₈₅NO₁₈; **59** – т. пл. 244 °C, C₆₈H₈₇NO₁₈; **60** – т. пл. 247 °C, C₆₇H₈₅NO₁₉; **61** – т. пл. 238 °C, C₆₇H₈₅NO₁₉; **62** – т. пл. 231 °C, C₆₈H₈₇NO₂₀; **63** – т. пл. 232 °C, C₇₁H₈₅NO₁₈; **64** – т. пл. 237 °C, C₆₃H₇₉NO₁₈; **65** – т. пл. 232 °C, C₇₃H₈₅NO₁₇; **66** – т. пл. 235 °C, C₆₅H₈₀FNO₁₇; **67** – т. пл. 233 °C, C₆₆H₈₀F₃NO₁₇; **68** – т. пл. 227 °C, C₆₅H₈₀ClNO₁₇; **69** – т. пл. 230 °C, C₆₅H₈₀ClNO₁₇; **70** – т. пл. 240 °C, C₆₅H₇₉Cl₂NO₁₇; **71** – т. пл. 238 °C, C₆₅H₈₀BrNO₁₇; **72** – т. пл. 239 °C, C₆₆H₈₂BrNO₁₈; **73** – т. пл. 242 °C, C₆₆H₈₂BrNO₁₉; **74** – т. пл. 248 °C, C₆₉H₉₀N₂O₁₇; **75** – т. пл. 236 °C, C₆₄H₈₀N₂O₁₇; **76** – т. пл. 244 °C, C₆₅H₈₀N₂O₁₉; **77** – т. пл. 238 °C, C₆₅H₈₀N₂O₁₉; **78** – т. пл. 236 °C, C₆₅H₈₀N₂O₂₀; **79** – т. пл. 239 °C, C₆₄H₈₁NO₁₇S; **80** – т. пл. 232 °C, C₆₈H₈₅NO₂₀; **81** – т. пл. 233 °C, C₆₉H₈₇NO₂₀; **82** – т. пл. 230 °C, C₇₀H₈₉NO₂₀; **83** – т. пл. 227 °C, C₇₁H₉₁NO₂₀; **84** – т. пл. 228 °C, C₇₂H₉₃NO₂₀; **85** – т. пл. 229 °C, C₇₃H₉₅NO₂₀; **86** – т. пл. 207 °C, C₇₄H₉₇NO₂₀; **87** – т. пл. 245 °C, C₇₄H₈₉NO₂₀; **88** – т. пл. 235 °C, C₇₃H₈₆ClNO₂₀; **89** – т. пл. 234 °C, C₇₃H₈₆ClNO₂₀; **90** – т. пл. 238 °C,

$C_{73}H_{85}Cl_2NO_{20}$; **91** – т. пл. 241°C, $C_{73}H_{86}BrNO_{20}$; **92** – т. пл. 247°C, $C_{77}H_{97}NO_{20}$; **93** – т. пл. 236°C, $C_{69}H_{87}NO_{20}$; **94** – т. пл. 238°C, $C_{70}H_{89}NO_{20}$; **95** – т. пл. 244°C, $C_{71}H_{91}NO_{20}$; **96** – т. пл. 236°C, $C_{72}H_{93}NO_{20}$; **97** – т. пл. 238°C, $C_{74}H_{89}NO_{20}$; **98** – т. пл. 236°C, $C_{71}H_{91}NO_{20}$; **99** – т. пл. 237°C, $C_{72}H_{93}NO_{20}$; **100** – т. пл. 230°C, $C_{72}H_{93}NO_{20}$; **101** – т. пл. 227°C, $C_{73}H_{95}NO_{20}$; **102** – т. пл. 218°C, $C_{76}H_{101}NO_{20}$; **103** – т. пл. 236°C, $C_{75}H_{91}NO_{20}$; **104** – т. пл. 242°C, $C_{75}H_{90}ClNO_{20}$; **105** – т. пл. 238°C, $C_{75}H_{90}ClNO_{20}$; **106** – т. пл. 248°C, $C_{75}H_{89}Cl_2NO_{20}$; **107** – т. пл. 242°C, $C_{75}H_{90}BrNO_{20}$; **108** – т. пл. 245°C, $C_{75}H_{90}N_2O_{22}$; **109** – т. пл. 241°C, $C_{99}H_{101}NO_{20}$; **110** – т. пл. 235°C, $C_{72}H_{93}NO_{20}$; **111** – т. пл. 232°C, $C_{73}H_{95}NO_{20}$; **112** – т. пл. 233°C, $C_{74}H_{97}NO_{20}$.

Таблица 55.
Фунгицидная активность солей (**52, 58, 71-73, 77, 80, 108**)

Штаммы грибов	Вре- мя, ч	Коэффициент ингибирования роста мицелия при $c = 100$ мкг/мл (RF, %)								
		52	58	71	72	73	77	80	89	108
<i>Alternnaria alternata</i>	72	80	100	75	75	100	100	80	100	100
	95	65	100	80	55	100	100	65	100	100
<i>Aspergillus niger</i>	75	55	75	70	60	100	100	55	90	80
	95	70	75	70	80	100	100	80	75	80
<i>Botritis cinerea</i>	75	80	75	60	80	100	70	60	50	55
	95	60	65	60	65	100	55	65	60	60
<i>Fusarium oxysporum</i>	75	50	80	60	40	100	60	60	60	50
	95	40	70	30	35	100	55	30	40	35
<i>Monilia sp.</i>	80	60	100	60	50	100	100	45	80	80
	95	85	100	75	70	100	100	75	75	40
<i>Mucor sp.</i>	70	50	80	40	50	70	60	40	40	40
	95	40	70	35	50	75	55	40	30	30
<i>Penicillium lividum</i>	75	60	100	60	60	100	100	60	60	60
	95	60	100	60	50	100	100	60	50	50
<i>Trichoderma viridae</i>	75	55	75	65	55	100	95	80	50	40
	95	35	70	55	40	100	80	70	40	40

Синтезированные аминовые соли глицирризиновой кислоты **2-112** обладают высокой фунгицидной активностью по отношению к штаммам грибов *Alternnaria alternata*, *Aspergillus niger*, *Botritis cinerea*, *Fusarium oxysporum*, *Monilia sp.*, *Mucor sp.*, *Penicillium lividum* (Таблица 55.) и умеренной активностью при $c = 250$ мкг/мл против штаммов бактерий *Escherichia coli* B, *Pseudomonas aeruginosa* PA01, *Pseudomonas putida* M, *Serratia marcescens*, *Pantoea herbicola* EH103, *Salmonella typhimurium* TA100, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* 494, *Sarcina lutea*, *Mycobacterium smegmatis*.

Строение синтезированных солей глицирризиновой кислоты **2-112** подтверждено данными элементного анализа, ИК- УФ- и ЯМР ^1H спектров. В ИК-спектрах соединений **2-112** (KBr) присутствуют следующие полосы поглощения (ν , см^{-1}): OH – 3700-2200; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2990-2830; C=O – 1760-1580; CH_2 – 1465-1455; C-O – 1215-1020 см^{-1} . В УФ спектрах соединений **2-112** (MeOH, $\epsilon = 1 \cdot 10^{-4}$ M) присутствуют характерные максимумы поглощения, $[\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм} (\epsilon)]$: 250 (8000). В спектрах ЯМР ^1H соединений **2-112** ($\text{DMSO}-d_6$) присутствуют следующие сигналы протонов фрагмента глицирризиновой кислоты (δ , м.д.): 0.69 ± 1 с (Me), 0.72 ± 0.01 с (Me), 0.92 ± 0.01 с (Me), 1.00 ± 0.01 с (2Me), 1.07 ± 0.01 с (Me), 1.31 ± 0.01 с (Me), 5.40 ± 0.02 уш. с (=CH), 7.12 ± 0.5 уш. с (COOH), 12.2 ± 1.0 уш. с. (COOH), в солях присутствуют сигналы $[\text{NH}]^+$ и $[\text{NH}_2]^+$ в виде уширенных синглетов в области 7.00-12.20 м.д., которые иногда накладываются на сигналы ароматических протонов.

Аминовые соли глицирризиновой кислоты **2-112** могут представлять интерес для разработки на их основе лекарственных препаратов для борьбы с микозами у домашних и сельскохозяйственных животных.

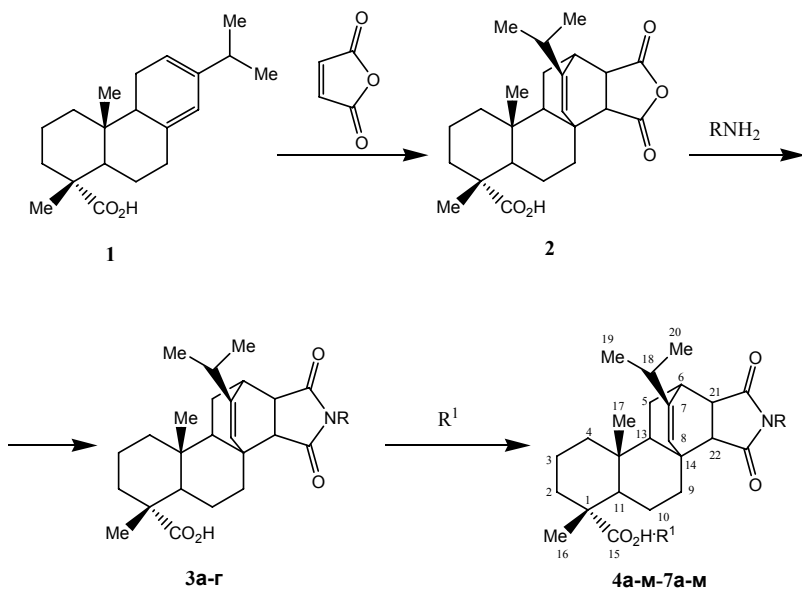
Аминовые соли глицирризиновой кислоты 2-112 (общая методика синтеза). Смесь 1 ммоль глицирризиновой кислоты **1** и 1 ммоль гетероциклического основания в 25 мл абсолютного метанола кипятили в течение 10-15 мин. Растворитель удаляли в вакууме (1 мм рт.ст., при 20-30°C). Соли **2-112** получали в виде однородной хрупкой пористой массы.

Более детально материалы подглавы 5.8. изложены в работах [111, 245, 356].

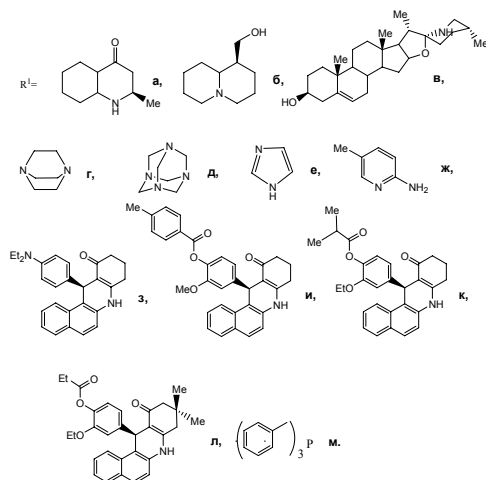
5.9. Соли N-*n*-алкилимидомалеопимаровых кислот

Левопимаровая кислота **1** входит в состав живицы, добываемой из смолы деревьев хвойных пород, в частности, сосны обыкновенной (*Pinus Silvestris L.*). Малеопимаровая кислота **2** является диеновым аддуктом, получаемым по реакции Дильса-Альдера из левопимаровой кислоты **1** и малеинового ангидрида.

Разработан препаративный метод синтеза N-*n*-алкилимидомалеопимаровых кислот **3a-г** и их аминовых и трифенилфосфиновых солей **4a-м** – **7a-м**. В качестве аминов для синтеза N-*n*-алкилимидов **3a-г** были выбраны первичные амины нормального строения: бутил-, гексил-, октил- и додецил. Реакцию получения N-*n*-алкилимидов **3a-г** проводили взаимодействием малеопимаровой кислоты **2** и соответствующего амина в растворителе (бензол, толуол) с азеотропной отгонкой выделяющейся воды или в расплаве.



$\text{R} = \text{Me}(\text{CH}_2)_3$ **3a**, **4a-m**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_5$ **3b**, **5a-m**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_7$ **3b**, **6a-m**, $\text{Me}(\text{CH}_2)_{11}$ **3g**, **7a-m**;



После получения *N-n*-алкилимидов **3b-g** в растворе и установления того, что они являются низкоплавкими соединениями, была разработана методика синтеза *N-n*-алкилимидов **3b-g**, взаимодействием эквимольных количеств малеопимаровой кислоты **2** и соответствующего *n*-алкиламина в расплаве при

температуре 120-150°C. Исключение составила реакция с низкокипящим *n*-бутиламином, протекающая с образованием *N*-*n*-бутилимида **3а**. В последнем случае в качестве реакционной среды использовался бензол.

Синтезированные *N*-*n*-алкилимидомалеопимаровые кислоты **3а-г** представляют собой хрупкие, слегка желтоватые порошки, хорошо растворимые практически во всех органических растворителях (ацетон, метанол, хлороформ, бензол, гексан).

Соединения **3а-г** имеют следующую температуру плавления и состав: **3а** - т. пл. 116°C, C₂₈H₄₁NO₄; **3б** - т. пл. 80°C, C₃₀H₄₅NO₄; **3в** - т. пл. 120°C, C₃₂H₄₉NO₄; **3г** - т. пл. 60°C, C₃₆H₅₇NO₄.

Строение *N*-*n*-алкилимидомалеопимаровых кислот **3а-г** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H спектров.

В ИК спектрах *N*-*n*-алкилимидомалеопимаровых кислот **3а-г**, записанных в таблетках с KBr на ИК-спектрометре Specord IR-75, присутствуют полосы поглощения, подтверждающие их структуру (ν, см⁻¹): 1770±5, 1695±5 [(C=O)N]; 3450±10, 2650±5, 2570±5 (O-H); 1700±5 [(C=O)OH]; 1400±10 [CH-(CH₃)₂]; 1660±5 (C=C); 3040±5 (=C-H). В ЯМР ¹H спектрах *N*-*n*-алкилимидомалеопимаровых кислот **3а-г**, записанных в растворе CDCl₃ (внутренний стандарт CHCl₃) на приборе BRUCKER AVANCE 500, также присутствуют сигналы, соответствующие структурным формулам **3а-г** (δ, м.д.): 1.17 с (3H, C¹Me), 0.60 с (3H, C¹²Me), 0.95 кв (6H, Me₂C), 5.39-5.40 с (1H, C=CH), 3.31-3.33 т (2H, N-CH₂), 0.86-0.88 т [3H, N(CH₂)_n-CH₃], 9.60-10.00 уш.с. (COOH). В ЯМР ¹³C спектрах соединений **3а-г** число сигналов соответствует числу атомов углерода в *N*-*n*-алкилимидомалеопимаровых кислотах **3а-г**.

Неизвестные ранее аминовые и трифенилфосфиновые соли **4а-м** – **7а-м** получали взаимодействием *N*-*n*-алкилимидомалеопимаровых кислот **3а-г** с рядом азотсодержащих гетероциклических оснований **а-л** и трифенилфосфином **м** (R¹). В качестве гетероциклических оснований нами использовались 2е-метилпергидрохинол-4-он **а**, лупинин **б**, соласадин **в**, диазобициклооктан **г**, уротропин **д**, имидазол **е**, 2-амино-5-метилпиридин **ж**, синтетические аналоги алкалоидов акридонового ряда **з-л**. Нами подобраны оптимальные условия получения солей **4а-м** – **7а-м** взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях 1:1 *N*-*n*-алкилимидомалеопимаровых кислот **3а-г** и оснований (R¹) в среде абсолютного метанола **4а-ж,м** – **7а-ж,м** или смеси абсолютного метанола с хлористым метилом (1:1) **4з-л** – **7з-л**. Реакцию проводили при кипячении в течение 10-15 мин. После удаления растворителей в вакууме, выход солей **4а-м** – **7а-м** составил 94-97%, чистота полученных соединений составляла 97±1%.

Синтезированные соли *N*-*n*-алкилимидомалеопимаровых кислот **4а-м** – **7а-м** представляют собой хрупкие, слегка желтоватые порошки, растворимые в ацетоне, метаноле, диметилсульфоксиде и плохо растворимые в воде. Соли гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0-5°C в темноте.

Соединения **4а-м** – **7а-м** имеют следующую температуру плавления и состав: **4а** - т. пл. 47°C, C₃₈H₅₈N₂O₅; **4б** - т. пл. 64°C, C₃₈H₆₀N₂O₅; **4в** - т. пл. 137°C, C₅₅H₈₄N₂O₆; **4г** - т. пл. 67°C, C₃₄H₅₃N₃O₄; **4д** - т. пл. 103°C, C₃₄H₅₃N₅O₄; **4е** - т. пл. 35°C, C₃₁H₄₅N₃O₄; **4ж** - т. пл. 58°C, C₃₄H₄₉N₃O₄; **4з** - т. пл. 135°C, C₅₅H₆₉N₃O₅; **4и** - т. пл. 149°C, C₆₀H₆₈N₂O₈; **4к** - т. пл. 128°C, C₅₇H₇₀N₂O₈; **4л** - т. пл. 118°C, C₅₈H₇₂N₂O₈; **4м** - т. пл. 63°C, C₄₆H₅₆NO₄P; **5а** - т. пл. 27°C, C₄₀H₆₂N₂O₅; **5б** - т. пл. 49°C, C₄₀H₆₄N₂O₅; **5в** - т. пл. 92°C, C₅₇H₈₈N₂O₆; **5г** - т. пл. 46°C, C₃₆H₅₇N₃O₄; **5д** - т. пл. 74°C, C₃₆H₅₇N₅O₄; **5е** - т. пл. 32°C, C₃₃H₄₉N₃O₄; **5ж** - т. пл. 39°C, C₃₆H₅₃N₃O₄; **5з** - т. пл. 85°C, C₅₇H₇₃N₃O₅; **5и** - т. пл. 104°C, C₆₂H₇₂N₂O₈; **5к** - т. пл. 102°C, C₅₉H₇₄N₂O₈; **5л** - т. пл. 97°C, C₆₀H₇₆N₂O₈; **5м** - т. пл. 58°C, C₄₈H₆₀NO₄P; **6а** - т. пл. 33°C, C₄₂H₆₆N₂O₅; **6б** - т. пл. 52°C, C₄₂H₆₈N₂O₅; **6в** - т. пл. 104°C, C₅₉H₉₂N₂O₆; **6г** - т. пл. 42°C, C₃₈H₆₁N₃O₄; **6д** - т. пл. 103°C, C₃₈H₆₁N₅O₄; **6е** - т. пл. 37°C, C₃₅H₅₃N₃O₄; **6ж** - т. пл. 34°C, C₃₈H₅₇N₃O₄; **6з** - т. пл. 120°C, C₅₉H₇₇N₃O₅; **6и** - т. пл. 130°C, C₆₄H₇₆N₂O₈; **6к** - т. пл. 121°C, C₆₁H₇₈N₂O₈; **6л** - т. пл. 116°C, C₆₂H₈₀N₂O₈; **6м** - т. пл. 64°C, C₅₀H₆₄NO₄P; **7а** - т. пл. 33°C, C₄₆H₇₄N₂O₅; **7б** - т. пл. 39°C, C₄₆H₇₆N₂O₅; **7в** - т. пл. 67°C, C₆₃H₁₀₀N₂O₆; **7г** - т. пл. 44°C, C₄₂H₆₉N₃O₄; **7д** - т. пл. 47°C, C₄₂H₆₉N₅O₄; **7е** - т. пл. 46°C, C₃₉H₆₁N₃O₄; **7ж** - т. пл. 45°C, C₄₂H₆₅N₃O₄; **7з** - т. пл. 81°C, C₆₃H₈₅N₃O₅; **7и** - т. пл. 83°C, C₆₈H₈₄N₂O₈; **7к** - т. пл. 71°C, C₆₅H₈₆N₂O₈; **7л** - т. пл. 74°C, C₆₆H₈₈N₂O₈; **7м** - т. пл. 54°C, C₅₄H₇₂NO₄P.

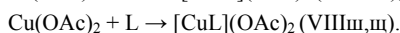
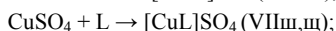
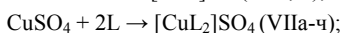
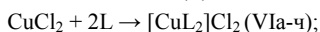
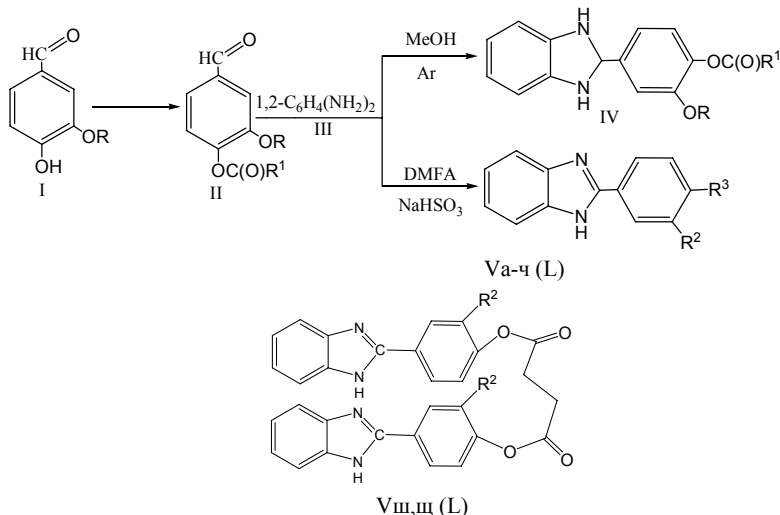
Строение синтезированных солей **4а-м** – **7а-м** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H спектров. В ЯМР ¹H спектрах солей **4а-м** – **7а-м** присутствуют сигналы [NH]⁺, [NH₂]⁺ и [PH]⁺ в виде уширенных синглетов в области 8.50-9.40 м.д., которые иногда накладываются на сигналы ароматических протонов.

Полученные соли N-н-алкилимидомалеопимаровых кислот **4а-м** – **7а-м** исследованы на антимикробную активность, в частности, против штамма возбудителя туберкулеза *Mycobacterium tuberculosis* H₃₇R_y.

Более детально материалы подглавы 5.9. изложены в работах [49, 131].

5.10. Синтез комплексов хлорида, сульфата и ацетата меди (II) с 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолами

2-[3-Алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолы (Va-ш) (Глава 4.2.) способны выступать в качестве би- (Va-ч) и тетрадентатных (Vш,щ) лигандов (L) [357], и при взаимодействии с хлоридом, сульфатом и ацетатом меди (II) образовывать стабильные комплексы состава $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2$ (VIa-ч), $[\text{CuL}]\text{Cl}_2$ (VIш,щ), $[\text{CuL}_2]\text{SO}_4$ (VIIa-ч), $[\text{CuL}]\text{SO}_4$ (VIIш,щ), $[\text{CuL}_2](\text{OAc})_2$ (VIIIa-ч) и $[\text{CuL}](\text{OAc})_2$ (VIIIш,щ).



V-VIII, L, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{OMe}$ (а); $\text{R}^2 = \text{OMe}$, $\text{R}^3 = \text{OH}$ (б); $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{OMe}$ (в); $\text{R}^2 = \text{OMe}$, $\text{R}^3 = \text{MeC}(\text{O})\text{O}$ (г), $\text{Me}_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}$ (д), $\text{Me}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ (е), $\text{Me}(\text{CH}_2)_{16}\text{C}(\text{O})\text{O}$ (ж), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{O}$ (з), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ (и), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ (к), $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}$ (л), 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ (м), 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O}$ (н), 3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O}$ (о); $\text{R}^2 = \text{EtO}$, $\text{R}^3 = \text{MeO}$ (п), $\text{MeC}(\text{O})\text{O}$ (р), $\text{EtC}(\text{O})\text{O}$ (с), $\text{PrC}(\text{O})\text{O}$ (т), $\text{Me}_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}$ (у), $\text{BuC}(\text{O})\text{O}$ (ф), 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O}$ (х), $\text{MeOC}(\text{O})\text{O}$ (ц), $\text{EtOC}(\text{O})\text{O}$ (ч); $\text{R}^2 = \text{MeO}$ (ш), EtO (щ).

Комплексы (VIa-ш-VIIIa-ш) были получены кипячением раствора хлорида, сульфата или ацетата меди (II) и соответствующего 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазола (Va-ш) в абсолютном метаноле в течение 15-20 мин. В процессе разработки методики синтеза комплексов

использовали различные соотношения металл-лиганд: 1:1, 1:2 и 1:3. Элементный анализ полученных фаз показал, что при всех соотношениях Cu^{2+} и L выпадает фаза одного состава. Комплексы (VIa-ч-VIIIa-ч) получали при соотношении $\text{Cu}^{2+}:\text{L} = 1:2$, (VIш,щ-VIIIш,щ) – 1:1. Выход комплексов (VIa-щ- VIIIa-щ) практически количественный – 93-97%.

Комплексы (VIa-щ-VIIIa-щ) представляют собой устойчивые красные, коричневые или черные кристаллические вещества, хорошо растворимые в ацетоне, метаноле, этаноле и ДМСО, не растворимые в углеводородах, эфире и воде. Они идентифицированы на основании данных элементного анализа (Таблица 56.) и спектров ИК, УФ и ЯМР ^1H .

В ИК и ЯМР ^1H спектрах комплексов (VIa-щ-VIIIa-щ) присутствуют все характеристические полосы поглощения и сигналы протонов исходных лигандов L. В ИК спектрах комплексов присутствуют следующие полосы поглощения (ν , см^{-1}): 3061- 3009 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$), 2960-2830 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1770-1730 (C=O), 1624-1622 (C=N), 1500-1430 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$), 1260-1010 (CO), 870-730 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$).

В УФ спектрах комплексов (VIa-щ-VIIIa-щ) присутствуют следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 215 (50000), 235 (20000), 290 (30000), 308 (35000), 330 (20000).

В ЯМР ^1H спектрах комплексов (δ , м.д.): сигналы протонов группы (MeO) проявляются в виде синглета в диапазоне 3.90-3.97 м.д. (3H), сигналы протонов группы (EtO) – в виде триплета в интервале 1.20-1.60 м.д. (3H, Me) и квартета – 3.90-4.30 м.д. (2H, CH_2); 6.85-8.00 м (8H, NH и $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Наблюдалось уширение сигналов за счет парамагнитного эффекта меди [358].

Комплексы (VIa-щ-VIIIa-щ) являются перспективными соединениями для разработки лекарственных и противогрибковых препаратов на их основе [359, 360].

Комплексы (VIa-ч-VIIIa-ч). Смесь 1 ммоль 2-[3-алкокси-4-(гидроксид, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазола (Va-ч) и 0.5 ммоль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 25 мл абсолютного метанола кипятили 15-20 мин. Раствор охлаждали до комнатной температуры и разбавляли 25 мл воды. Выпавший осадок отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали водой для удаления следовых количеств солей меди, сушили на воздухе при 50-60°C. Порошкообразные комплексы (VIa-ч-VIIIa-ч) тщательно промывали теплым эфиром для очистки от следов непрореагировавшего 2-[3-алкокси-4-(гидроксид, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазола (Va-ч), сушили на воздухе при 50-60°C.

Комплексы (VIш,щ-VIIIш,щ). Смесь 1 ммоль 2-[3-алкокси-4-сукцинилоксифенил]-1*H*-бензимидазола (Vш,щ) и 1 ммоль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 25 мл абсолютного метанола кипятили 15-20 мин. Далее обрабатывали аналогично описанному для соединений (VIa-ч-VIIIa-ч).

Таблица 56.

Выходы, температуры плавления и данные анализа комплексов (VIa-щ-VIIa-щ)

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				
			C	H	Cl (S)	Cu	N
VIa	95	231-232	57.12	3.78	11.43	10.22	9.14
VIб	94	142-143	54.10	3.90	11.02	9.86	8.95
VIв	97	183-184	56.17	4.46	10.32	9.11	8.32
VIг	93	156-157	55.56	3.78	9.54	8.67	7.63
VIд	94	176-177	57.91	5.13	8.77	8.04	7.01
VIе	95	94-95	58.97	5.38	8.56	7.45	6.80
VIж	95	72-73	67.48	8.29	5.67	5.05	4.24
VIз	93	138-139	58.02	4.76	8.99	8.12	7.11
VIи	93	92-93	62.45	4.19	7.84	7.07	6.08
VIк	94	156-157	63.10	4.65	7.18	6.48	5.87
VIл	94	182-183	61.64	4.18	8.12	7.21	6.24
VIм	93	167-168	52.95	3.24	21.37	5.98	5.18
VIн	97	142-143	52.04	3.38	23.95	6.16	5.14
VIо	96	196-197	55.53	3.49	7.18	6.44	8.36
VIп	94	151-152	57.68	5.07	10.12	8.87	7.90
VIр	94	162-163	56.75	4.17	9.21	8.19	7.20
VIс	94	112-113	57.88	5.13	8.76	7.96	7.20
VIт	95	143-144	58.03	5.44	8.53	7.45	6.72
VIу	93	124-125	58.85	4.92	8.36	7.86	6.46
VIф	94	149-150	59.63	5.65	8.12	7.20	6.38
VIх	95	166-167	63.80	5.08	5.25	6.50	6.22
VIц	96	127-128	54.28	4.86	8.93	7.95	6.99
VIч	95	142-143	55.54	5.02	8.46	7.38	6.45
VIш	95	174-175	55.61	4.05	9.43	8.66	7.41
VIщ	96	167-168	56.93	4.52	9.28	8.17	7.70
VIIa	95	264-265	55.92	4.18	4.70	9.88	8.76
VIIб	96	197-198	52.98	4.07	4.45	9.60	8.29
VIIв	96	144-145	54.30	4.28	4.26	9.12	7.79
VIIг	95	135-136	53.89	4.25	3.97	8.10	7.03
VIIд	93	119-120	56.08	4.72	3.60	7.25	6.51
VIIе	93	97-98	57.28	5.16	3.34	7.16	6.79
VIIж	95	74-75	65.56	8.13	2.18	5.05	4.62
VIIз	93	141-142	56.33	4.67	3.80	7.57	6.81
VIIи	95	88-89	61.00	4.25	3.08	6.89	5.93
VIIк	95	87-88	62.47	4.98	3.02	6.15	5.38

VIIЛ	94	156-157	60.16	4.10	3.19	7.01	6.22
VIIМ	93	162-163	51.84	3.19	16.90	5.78	5.05
VIIН	94	157-158	51.16	3.28	18.14	5.87	4.98
VIIО	93	167-168	54.12	3.65	2.80	6.16	9.05
VIIП	94	148-149	55.81	4.89	3.87	8.38	7.35
VIIР	95	138-139	54.76	4.72	3.76	8.03	6.92
VIIС	93	108-109	55.87	4.80	3.60	7.67	6.50
VIIТ	95	98-99	56.90	5.31	3.46	7.15	6.28
VIIУ	94	91-92	57.19	5.76	3.10	7.14	6.51
VIIФ	96	84-85	57.92	5.74	3.28	7.02	6.12
VIIХ	95	184-185	61.85	4.41	3.02	6.29	5.70
VIIЦ	95	145-146	52.68	4.73	3.62	7.81	6.43
VIIЧ	95	111-112	53.88	4.79	3.19	7.23	6.21
VIIШ	94	186-187	53.83	3.63	4.02	8.23	7.15
VIIЩ	95	215-216	55.10	4.62	3.87	8.12	7.03
VIIIa	94	174-175	61.46	4.87	-	9.23	8.22
VIIIб	94	178-179	58.60	4.24	-	9.08	8.00
VIIIв	93	152-153	59.37	5.15	-	8.17	7.49
VIIIг	94	184-185	58.30	4.89	-	8.12	7.18
VIIIд	96	122-123	60.78	5.43	-	8.04	6.35
VIIIе	95	102-103	61.19	6.04	-	7.07	6.28
VIIIж	95	79-80	68.87	8.53	-	4.55	4.12
VIIIз	95	119-120	60.98	4.87	-	7.34	6.56
VIIIи	95	108-109	64.65	4.98	-	6.50	6.03
VIIIк	93	109-110	65.90	5.69	-	6.52	5.20
VIIIл	97	159-160	64.01	4.76	-	6.85	6.11
VIIIм	96	146-147	55.34	3.67	13.28	6.02	5.10
VIIIн	95	162-163	54.13	3.10	15.05	5.78	5.04
VIIIо	95	168-169	62.08	4.56	-	6.37	8.86
VIIIп	93	108-109	60.85	5.58	-	8.34	7.19
VIIIр	93	121-122	60.57	5.39	-	7.76	6.74
VIIIс	94	89-90	60.40	5.29	-	7.18	6.35
VIIIт	95	86-87	61.29	5.97	-	7.20	6.18
VIIIу	96	103-104	61.14	5.80	-	7.09	6.23
VIIIф	95	100-101	62.08	5.99	-	6.93	6.05
VIIIх	93	178-179	65.19	5.14	-	6.43	5.44
VIIIц	94	127-128	56.94	5.20	-	7.22	6.51
VIIIч	94	103-104	58.12	5.67	-	7.10	6.13
VIIIш	96	208-209	58.32	4.74	-	7.86	7.04
VIIIщ	95	203-204	60.05	5.22	-	7.43	6.50

Продолжение таблицы 56.

№	Вычислено, %					Формула
	C	H	Cl (S)	Cu	N	
VIa	57.69	4.15	12.16	10.90	9.61	C ₂₈ H ₂₄ Cl ₂ CuN ₄ O ₂
VIб	54.69	3.93	11.53	10.33	9.11	C ₂₈ H ₂₄ Cl ₂ CuN ₄ O ₄
VIв	56.04	4.39	11.03	9.88	8.71	C ₃₀ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₄ O ₄
VIг	54.98	4.04	10.14	9.09	8.01	C ₃₂ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIд	57.26	4.81	9.39	8.42	7.42	C ₃₆ H ₃₆ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIе	58.27	5.15	9.05	8.11	7.15	C ₃₈ H ₄₀ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIж	66.96	8.08	6.18	5.54	4.88	C ₆₄ H ₉₂ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIз	57.57	4.29	9.44	8.46	7.46	C ₃₆ H ₃₂ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIи	62.08	4.26	8.33	7.47	6.58	C ₄₄ H ₃₆ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIк	63.54	4.89	7.81	7.00	6.17	C ₄₈ H ₄₄ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIл	61.28	3.92	8.61	7.72	6.81	C ₄₂ H ₃₂ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIм	52.49	2.94	22.14	6.61	5.83	C ₄₂ H ₂₈ Cl ₆ CuN ₄ O ₆
VIн	51.42	3.08	23.52	6.48	5.71	C ₄₂ H ₃₀ Br ₂ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIо	55.24	3.31	7.76	6.97	9.20	C ₄₂ H ₃₀ Cl ₂ CuN ₆ O ₁₀
VIп	57.27	4.81	10.57	9.47	8.35	C ₃₂ H ₃₂ Cl ₂ CuN ₄ O ₄
VIр	56.16	4.44	9.75	8.74	7.71	C ₃₄ H ₃₂ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIс	57.26	4.81	9.39	8.42	7.42	C ₃₆ H ₃₆ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIт	58.27	5.15	9.05	8.11	7.15	C ₃₈ H ₄₀ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIу	58.27	5.15	9.05	8.11	7.15	C ₃₈ H ₄₀ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIф	59.22	5.47	8.74	7.83	6.91	C ₄₀ H ₄₄ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIх	62.83	4.59	8.06	7.23	6.37	C ₄₆ H ₄₀ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIц	53.80	4.25	9.34	8.37	7.38	C ₃₄ H ₃₂ Cl ₂ CuN ₄ O ₈
VIч	54.93	4.61	9.01	8.07	7.12	C ₃₆ H ₃₆ Cl ₂ CuN ₄ O ₈
VIш	55.14	3.76	10.17	9.12	8.04	C ₃₂ H ₂₆ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIщ	56.32	4.17	9.78	8.76	7.73	C ₃₄ H ₃₀ Cl ₂ CuN ₄ O ₆
VIа	55.30	3.98	5.27	10.45	9.21	C ₂₈ H ₂₄ CuN ₄ O ₆ S
VIб	52.54	3.78	5.01	9.93	8.75	C ₂₈ H ₂₄ CuN ₄ O ₈ S
VIв	53.93	4.22	4.80	9.51	8.39	C ₃₀ H ₂₈ CuN ₄ O ₈ S
VIг	53.07	3.90	4.43	8.77	7.74	C ₃₂ H ₂₈ CuN ₄ O ₁₀ S
VIд	55.41	4.65	4.11	8.14	7.18	C ₃₆ H ₃₆ CuN ₄ O ₁₀ S
VIе	56.46	4.99	3.97	7.86	6.93	C ₃₈ H ₄₀ CuN ₄ O ₁₀ S
VIж	65.53	7.91	2.73	5.42	4.78	C ₆₄ H ₉₂ CuN ₄ O ₁₀ S
VIз	55.70	4.16	4.13	8.19	7.22	C ₃₆ H ₃₂ CuN ₄ O ₁₀ S
VIи	60.30	4.14	3.66	7.25	6.39	C ₄₄ H ₃₆ CuN ₄ O ₁₀ S
VIк	61.82	4.76	3.44	6.81	6.01	C ₄₈ H ₄₄ CuN ₄ O ₁₀ S

VIIЛ	59.46	3.80	3.87	7.49	6.60	C ₄₂ H ₃₂ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIМ	51.16	2.86	17.63	6.44	5.68	C ₄₂ H ₂₈ Cl ₄ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIН	50.14	3.01	19.07	6.32	5.57	C ₄₂ H ₃₀ Br ₂ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIо	53.76	3.22	3.42	6.77	8.96	C ₄₂ H ₃₀ CuN ₆ O ₁₄ S
VIIп	55.20	4.63	4.61	9.13	8.08	C ₃₂ H ₃₂ CuN ₄ O ₈ S
VIIр	54.29	4.29	4.26	8.45	7.45	C ₃₄ H ₃₂ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIс	55.41	4.65	4.11	8.14	7.18	C ₃₆ H ₃₆ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIт	56.46	4.99	3.97	7.86	6.93	C ₃₈ H ₄₀ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIу	56.46	4.99	3.97	7.86	6.93	C ₃₈ H ₄₀ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIф	57.44	5.30	3.83	7.60	6.70	C ₄₀ H ₄₄ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIх	61.09	4.46	3.55	7.03	6.19	C ₄₆ H ₄₀ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIц	52.07	4.11	4.09	8.10	7.14	C ₃₄ H ₃₂ CuN ₄ O ₁₂ S
VIIч	53.23	4.47	3.95	7.82	6.90	C ₃₆ H ₃₆ CuN ₄ O ₁₂ S
VIIш	53.22	3.63	4.44	8.80	7.76	C ₃₂ H ₂₆ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIщ	54.43	4.03	4.27	8.47	7.47	C ₃₄ H ₃₀ CuN ₄ O ₁₀ S
VIIIa	60.99	4.80	-	10.08	8.89	C ₃₂ H ₃₀ CuN ₄ O ₆
VIIIб	58.04	4.57	-	9.60	8.46	C ₃₂ H ₃₀ CuN ₄ O ₈
VIIIв	59.17	4.97	-	9.21	8.12	C ₃₄ H ₃₄ CuN ₄ O ₈
VIIIг	57.94	4.59	-	8.52	7.51	C ₃₆ H ₃₄ CuN ₄ O ₁₀
VIIIд	59.88	5.28	-	7.92	6.98	C ₄₀ H ₄₂ CuN ₄ O ₁₀
VIIIе	60.75	5.58	-	7.65	6.75	C ₄₂ H ₄₆ CuN ₄ O ₁₀
VIIIж	68.34	8.27	-	5.32	4.69	C ₆₈ H ₉₈ CuN ₄ O ₁₀
VIIIз	60.18	4.80	-	7.96	7.02	C ₄₀ H ₃₈ CuN ₄ O ₁₀
VIIIи	64.17	4.71	-	7.07	6.24	C ₄₈ H ₄₂ CuN ₄ O ₁₀
VIIIк	65.43	5.28	-	6.66	5.87	C ₅₂ H ₅₀ CuN ₄ O ₁₀
VIIIл	63.48	4.40	-	7.30	6.44	C ₄₆ H ₃₈ CuN ₄ O ₁₀
VIIIм	54.80	3.40	14.07	6.30	5.56	C ₄₆ H ₃₄ Cl ₄ CuN ₄ O ₁₀
VIIIн	53.74	3.53	15.54	6.18	5.45	C ₄₆ H ₃₆ Br ₂ CuN ₄ O ₁₀
VIIIо	61.64	4.05	-	7.09	9.38	C ₄₆ H ₃₆ CuN ₆ O ₁₄
VIIIп	60.20	5.33	-	8.85	7.80	C ₃₆ H ₃₈ CuN ₄ O ₈
VIIIр	58.95	4.95	-	8.21	7.24	C ₃₈ H ₃₈ CuN ₄ O ₁₀
VIIIс	59.88	5.28	-	7.92	6.98	C ₄₀ H ₄₂ CuN ₄ O ₁₀
VIIIт	60.75	5.58	-	7.65	6.75	C ₄₂ H ₄₆ CuN ₄ O ₁₀
VIIIу	60.75	5.58	-	7.65	6.75	C ₄₂ H ₄₆ CuN ₄ O ₁₀
VIIIф	61.56	5.87	-	7.40	6.53	C ₄₄ H ₅₀ CuN ₄ O ₁₀
VIIIх	64.82	5.00	-	6.86	6.05	C ₅₀ H ₄₆ CuN ₄ O ₁₀
VIIIц	56.61	4.75	-	7.88	6.95	C ₃₈ H ₃₈ CuN ₄ O ₁₂
VIIIч	57.58	5.07	-	7.62	6.72	C ₄₀ H ₄₂ CuN ₄ O ₁₂
VIIIш	58.10	4.33	-	8.54	7.53	C ₃₆ H ₃₂ CuN ₄ O ₁₀
VIIIщ	59.10	4.70	-	8.23	7.25	C ₃₈ H ₃₆ CuN ₄ O ₁₀

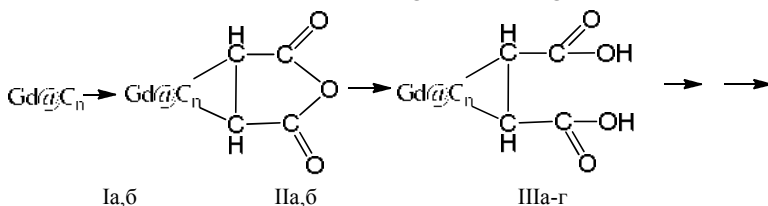
Более детально материалы подглавы 5.10. изложены в работе [133].

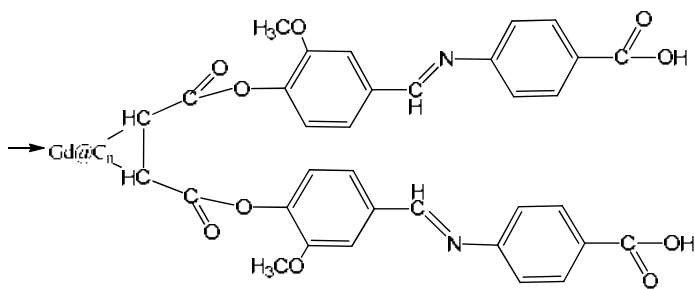
5.11. Квантово-химическое моделирование эндоэдрических ванилинсодержащих производных бакминстерфуллеренов $Gd@C_{60}(CHR)_2$ и $Gd@C_{80}(CHR)_2$

В настоящее время интенсивно развивается новая технология лучевой терапии опухолевых заболеваний – нейтрон-захватная терапия опухолей. Для ее реализации необходим поиск борсодержащих препаратов, обогащенных нуклидом ^{10}B или гадолинийсодержащих препаратов с нуклидом ^{157}Gd , которые должны избирательно накапливаться в опухолях в концентрациях более 20 мкг/г опухоли для ^{10}B или 5.5 мкг/г для ^{157}Gd . Эндоэдрические производные бакминстерфуллеренов могут служить перспективными препаратами для этих целей. Так как синтез такого рода соединений является трудоемкой и дорогостоящей процедурой, представляется целесообразным провести их предварительное квантовохимическое моделирование [357].

Методами молекулярной механики, квантовохимическими расчетами (метод РМЗ) и неэмпирическими расчетами в базисах HF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d), была проведена качественная оценка эффективных объемов внутренних полостей производных бакминстерфуллеренов, которые могут служить «контейнерами» для хранения и транспортировки атомов или молекул ряда химических элементов и некоторых соединений, в том числе обогащенных нуклидами ^{10}B , ^{113}Cd и ^{157}Gd , что позволяет изолировать их от воздействия биологических сред [122-124].

Необходимой является теоретическая оценка возможности получения гадолинийсодержащих эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов $Gd@C_{60}(CHR)_2$ (IIIa, IVa) и $Gd@C_{80}(CHR)_2$ (IIIб, IVб) – перспективных препаратов для нейтронозахватной терапии. Соединения (IVa-г) содержат в своем составе фрагменты азометинов – производных ванилина. Гипотетические молекулы $Gd@C_{60}(CHR)_2$ (IIa) и $Gd@C_{80}(CHR)_2$ (IIб) были построены ковалентным присоединением малеинового ангидрида к паре соседних атомов углерода феноленил-радикальных гадолинийсодержащих эндоэдрических бакминстерфуллереновых субструктур $Gd@C_{60}$ (Ia) и $Gd@C_{80}$ (Iб) [358].





IVa-г

I-IV, n = 60 (а), 80 (б); III, IV (Gd отсутствует), n = 60 (в), 80 (г).

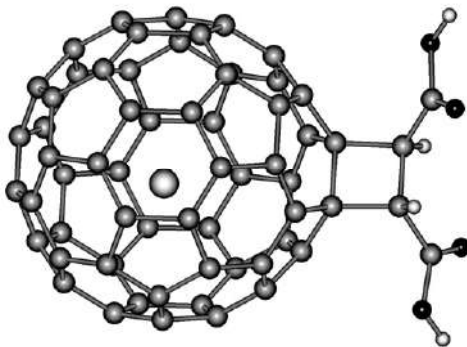
Полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 [176-178] были рассчитаны теплоты образования (H_f , ккал/моль) структур (IIIв,г, IVв,г) (Таблица 57.). Проведение полуэмпирических квантово-химических расчетов соединений, содержащих Gd (IIIа,б, VIа,б), оказались невозможными из-за отсутствия параметров для этого металла.

Таблица 57.

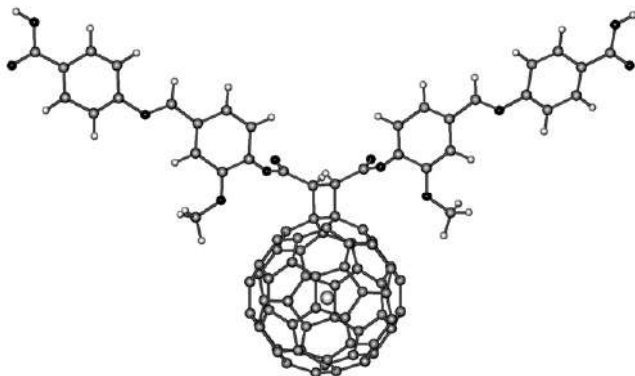
Теплоты образования (H_f , ккал/моль) структур (IIIв,г, IVв,г), вычисленные методом PM3.

№	IIIв	IIIг	IVв	IVг
H_f	616.38	873.98	550.72	794.66

С целью изучения соединений, содержащих Gd – (IIIа,б, IVа,б), были проведены неэмпирические расчеты структурных и энергетических характеристик производных бакминстерфуллеренов (IIIа-г, IVа-г) с использованием программного пакета GAMESS [178, 359]. Проводилась полная градиентная оптимизация всех геометрических параметров для достижения минимума полной энергии системы. Предварительные расчеты показали, что наиболее приемлемым являлся неэмпирический метод ОХФ ССП МО ЛКАО с применением минимального базисного набора *S. Huzinaga* MINI [360].



Структура соединения $\text{Gd@C}_{60}(\text{CHR})_2$ (IIIa).



Структура соединения $\text{Gd@C}_{60}(\text{CHR})_2$ (IVa).

Неэмпирические расчеты эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов $\text{Gd@C}_{60}(\text{CHR})_2$ (IIIa, IVa) и $\text{Gd@C}_{80}(\text{CHR})_2$ (IIIб, IVб) показали (Таблица 58.), что происходит перенос двух электронов с орбиталей, локализованных на атоме гадолиния, на орбитали атомов углерода бакминстерфуллеренов. Поэтому изученные структуры следует обозначать как $(\text{Gd}^{2+})@(\text{C}_{60}^{2-})(\text{CHR})_2$ (IIIa, IVa) и $(\text{Gd}^{2+})@(\text{C}_{80}^{2-})(\text{CHR})_2$ (IIIб, IVб). Вследствие этого рассчитывать энергии связывания не имеет смысла. Кроме того, молекулы эндоэдрических металлобакминстерфуллеренов Gd@C_{60} и Gd@C_{80} можно рассматривать как суператомы, у которых положительно заряженный металл окружен отрицательно заряженными оболочками бакминстерфуллеренов [361].

Таблица 58.

Полные энергии систем (E , а. е.) соединений (IIIa-г, VIa-г) и гадолиния (-10787.143167), энергии ВЗМО ($E_{ВЗМО}$, а. е.) и НВМО ($E_{НВМО}$, а. е.) вычисленные методом RHF/MINI.

№	IIIa	IIIб	IIIв	IIIг
E	-13494.993508	-14247.165494	-2706.377369	-3458.371596
$E_{ВЗМО}$	-0.1748	-0.2260	-0.2887	-0.2534
$E_{НВМО}$	-0.0155	-0.0991	+0.0021	-0.0704
№	IVa	IVб	IVв	IVг
E	-15190.100525	-15942.359045	-4379.314472	-5153.568340
$E_{ВЗМО}$	-0.1968	-0.2445	-0.2239	-0.2464
$E_{НВМО}$	+0.0829	+0.0942	-0.0079	-0.0657

Расчеты показали, что длины С-С связей бакминстерфуллереновой сферы у соединений (IIIa-г, IVa-г) составляют от 0.14 до 0.16 нм и не зависят от присутствия внутри нее ионов Gd^{2+} . Расстояние от Gd^{2+} до С-атомов бакминстерфуллереновой сферы находятся в пределах от 0.32 до 0.40 нм у соединений (IIIa, IVa) – производных C_{60} , и в пределах от 0.30 до 0.59 нм – у производных C_{80} (IIIб, IVб).

Вычисленные значения зарядов на кислотных протонах карбоновых кислот у соединений (IIIa-г) составляют от +0.338 до +0.345, а у соединений (IVa-г) – от +0.333 до +0.334 величины заряда электрона, и практически не зависят от объема бакминстерфуллереновой сферы и от наличия внутри нее атома гадолиния. Это означает, что соли со щелочными металлами соединений (IIIa,б, IVa,б) должны быть вполне устойчивыми, и аналогично солям бензойной кислоты, хорошо растворяться в биологических жидкостях (для сравнения, вычисленный в этом же базисе, заряд на кислотном протоне бензойной кислоты, равен +0.323).

В Таблице 58 приведены также энергии ВЗМО и НВМО исследованных соединений (IIIa-г, IVa-г). Анализ полученных величин требует сопоставления с конкретными экспериментальными данными [362]. Следует отметить, что введение атома гадолиния во внутрь объема бакминстерфуллереновой сферы приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны при сравнении соединений (IIIв,г) и (IIIа,б) от 0.18 и 0.29 до 0.13 и 0.16 а. е., и увеличению ее ширины в случае сравнения с соединениями (IVв,г) и (IVа,б) - от 0.18 и 0.22 до 0.28 и 0.34 а. е. Этот факт может быть обусловлен удлинением и усложнением боковой цепи у производных ванилина, прикрепленной к бакминстерфуллереновому кластеру.

Расчеты также показали, что введение атома гадолиния во внутрь объема бакминстерфуллереновой сферы C_{60} и C_{80} не приводит ни к искажению геометрических параметров эндоэдрических соединений (IIIа,б, IVа,б) по сравнению с их «пустыми» аналогами (IIIв,г, IVв,г), ни к изменению электронной

плотности на атомах боковой цепи. Эндоэдрические металлобакминстерфуллерены $Gd@C_nR$, ковалентно связанные с молекулами-трейлерами природного происхождения: фрагментами аминокислот и пептидов, углеводов, стероидных гормонов, терпенов или алкалоидов, за счет фрагментов природного происхождения, специфически связываются с опухолевыми клетками и накапливаются в них в терапевтических концентрациях.

Компьютерное моделирование демонстрирует принципиальную возможность использования этих производных ванилина для целенаправленной доставки лекарственных препаратов в опухолевые клетки-мишени для их последующего уничтожения.

Более детально материалы подглавы 5.11. изложены в работах [121-124, 126, 363, 364].

Заключение

Монография посвящена описанию методов синтеза новых α,β -непредельных кетонов, β -ариламинокетонов, бензо[*a*]акридинов, бензо[*f*]хинолинов, 4,7-фенантролинов, исходя из ванилина и его сложных эфиров, ароматических аминов – анилина, 2-нафтил-, 6-хинолиламина и СН-кислот – замещенных ацетофенонов, циклических моно- и β -дикетонов, полученных на основе синтонов ванилинового ряда.

Ванилин – 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид – хорошо известен как вещество, используемое в кондитерской, парфюмерной и косметической промышленности [1-6]. Ванилин является основным пахучим компонентом ванили, представляющей собой плоды (стручки) растений ряда орхидей, культивируемых в Мексике и на островах: Мадагаскаре, Яве, Таити и др. Из-за высокой цены натуральной ванили, уже с начала прошлого века производство ванилина, к 2000 г. достигшее 12 000 т в год, осуществляется синтетическим путем на основе другого природного сырья: эвгенола – основного компонента гвоздичного масла, гваякола – продукта переработки фенола, а также на основе лигнинсодержащих материалов – отходов производства гидролизного спирта или целлюлозы.

Поскольку в состав молекулы ванилина входит высокореакционная карбонильная группа, это соединение представляет интерес как эффективный ингибитор некоторых ферментов и реагент органического синтеза. В зависимости от расположения двух других функциональных групп (метокси- и гидроксильной) в фенильном ядре молекулы ванилина существует несколько его синтетических изомеров. Продукт альдольно-кетоновой конденсации изомера ванилина (4-гидрокси-2-метоксибензальдегида) с 4-гидроксиацетофеноном – эхинатин (халкон) встречается в природе (*Glycyrrhiza inflata* – лакрица) и обладает выраженной антиоксидантной активностью [3]. Тенденция к расширению биологических возможностей (различных протекторных свойств) производных ванилина, связанная с увеличением количества и разнообразия функциональных групп и с изменением их гидрофильно-липофильных характеристик в сочетании с низкой токсичностью соединений этого класса, обуславливает перспективность поиска лекарственных субстанций на основе химической модификации ванилина, в первую очередь, на основе реакции конденсации ванилина и его производных с замещенными ацетофенонами с выделением α,β -непредельных кетонов – аналогов халкона.

Вторым важным направлением исследований химических реакций ванилина является конденсация его с ароматическими аминами (анилином, 2-нафтил-, 6-хинолиламином) и СН-кислотами (метилкетонами ароматического ряда, циклическими моно- и β -дикетонами). Реакция, протекающая через стадию образования азометинов или енонов, ендионов, в зависимости от условий и строения реагентов приводит к получению соединений различных классов - β -

ариламинокетонов, бензо[*f*]хинолинов, 4,7-фенантролинов, бензо[*a*]акридинов. Являясь поставщиком метоксифенольного заместителя и метинового фрагмента в структуру аминокетонов и азаетероциклов, ванилин играет исключительную роль в синтезе биологически активных соединений указанных классов – аналогов бактерицидов, кардиопротекторов, ингибиторов ферментов, анальгетиков, алкалоидов ряда меликопина, эвоксантина и др.

Однако, следует отметить, что получаемые гетероциклы ввиду сложности их структуры и малой растворимости в органических растворителях обладают низкой реакционной способностью, вследствие чего дальнейшая их модификация затруднена. В то же время синтез новых производных бензоакридина, аза- и диазафенантрена, в частности, их карбокси- и карбалкоксипроизводных представляет интерес с точки зрения получения аналогов лизергиновой кислоты, которая будучи связанной с одной или несколькими аминокислотами, входит в состав алкалоидов спорыньи.

В этой связи становится актуальной задача модификации исходной ванилиновой молекулы, а именно, этерификация гидроксильной группы хлорангидридами карбоновых кислот алифатического и ароматического ряда с целью последующего введения новых производных ванилина в реакцию с ароматическими аминами и СН-кислотами в качестве носителей новых строительных блоков в структуру ранее неизвестных α,β -непредельных кетонов, β -ариламинокетонов, бензоакридинов, бензохинолинов, фенантролинов.

Промежуточно образующиеся ароматические азометины, содержащие метокси-, этокси- и сложнэфирные группы проявили себя в качестве ценных источников получения на их основе наноматериалов для нужд современных нанотехнологий.

Аминовые соли карбоновых кислот, полученные на основе азотсодержащих производных ванилинового ряда, являются перспективными веществами для изучения их биологической активности.

В результате подготовки монографии был разработан ряд оригинальных методик синтеза новых потенциально биологически активных азометинов, конденсированных гетероциклических азотсодержащих соединений и солей, обладающих комплексом полезных свойств. У некоторых из примерно 5000 синтезированных на основе ванилина и ваниля новых органических соединений, была выявлена противоопухолевая, антитуберкулезная и инсектицидная активность. Полученные бор- и карборансодержащие производные ванилина и ваниля являются перспективными объектами для бор-нейтронозахватной диагностики и терапии опухолевых заболеваний. Исследованы пленкообразующие, термо- и светочувствительные свойства некоторых ароматических азометинов ванилинового ряда – перспективных соединений для получения наноматериалов и применения их в современных нанотехнологиях.

Библиография

- [1] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Однобурцев Б.А. / Азометины в синтезе бензо[а]акридинов и аминных солей органических и элементсодержащих кислот // Сб. научных трудов «Химия и технология новых веществ и материалов». Вып. 2. Минск: Белорусская наука, 2008. С. 306-336.
- [2] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. / Сложные эфиры функционально замещенных карбоновых кислот, спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений // Сб. научных трудов «Химия и технология новых веществ и материалов». Вып. 3. Минск: Белорусская наука, 2009. С. 395-421.
- [3] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т., Утениязов К.У. Азометины на основе ванилина и ванилала / Монография. Нукус: «Каракалпакстан», 2007. 207 с.
- [4] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т. Синтоны ванилинового ряда в органическом синтезе. Получение, применение, биологическая активность. В 2-х книгах. Кн. 1. / Монография. Нукус: «Каракалпакстан», 2010. 224 с.
- [5] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т. Азотсодержащие синтоны ванилинового ряда в органическом синтезе. Получение, применение, биологическая активность. В 2-х книгах. Кн. 2. / Монография. Нукус: «Билим», 2010. 226 с.
- [6] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Тлегенов Р.Т. Замещенные бензальдегиды ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность. / Минск: «Право и экономика», 2011. 446 с.
- [7] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т., Утениязов К.У. Аминовые соли органических кислот. Синтез, свойства, биологическая активность и применение. Нукус: «Каракалпакстан», 2009. 143 с.
- [8] Schoenberg A., Heck R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1974. Vol. 96. № 25. P. 7761-7764.
- [9] King H. // J. Chem. Soc. 1939. № 7-9. P. 1165-1168.
- [10] Burger A.P.N., Brandt E.V., Koux D.G. // Phytochemistry. 1983. Vol. 22. № 12. P. 2813-2817.
- [11] Pisoschi I.J. // Chem. Ber. 1910. Bd. 43. № 8. S. 2137-2144.
- [12] Russell A. // J. Am. Chem. Soc. 1948. Vol. 70. № 3. P. 1060-1064.
- [13] Ziegler G., Kantelehner W. // Z. Naturforsch. 2001. Bd. 56 b. № 11. S. 1172-1177.
- [14] Grenier J.L., Cotellet N., Cattean J.P., Cotellet P. // J. Phys. Org. Chem. 2000. Vol. 13. № 9. P. 511-517.
- [15] Bohlmann F., Zdero C. // Chem. Ber. 1968. Bd. 101. № 9. S. 3243-3254.
- [16] Дикусар Е.А., Выглазов О.Г., Мойсейчук К.Л., Жуковская Н.А., Козлов Н.Г. // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 1. С. 122-126.
- [17] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 11. С. 1671-1680.

- [18] Козлов Н.Г., Гусак К.Н., Терешко А.Б., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 5. С. 738-743.
- [19] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И., Дикусар Е.А. // ХПС. 2004. № 1. С. 70-73.
- [20] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П. // Материалы IV Всероссийской научной INTERNET-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии». 15-25 декабря 2005 г. г. Уфа: Государственное изд-во научно-технической литературы «Реактив», 2006. С. 13.
- [21] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // IV Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ». 25-30 июня 2006 г. Сыктывкар, 2006. С. 65.
- [22] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 7. С. 1015-1019.
- [23] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ХПС. 2005. № 1. С. 74-75.
- [24] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 809-814.
- [25] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Поткин В.И. // ЖПХ. 2003. Т. 76. Вып. 1. С. 107-110.
- [26] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ковганко Н.В. // ХПС. 2003. № 3. С. 215-218.
- [27] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Ольховик В.К., Поткин В.И. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 1360-1364.
- [28] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Козлов Н.Г. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2003. № 2. С. 45-49.
- [29] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Петкевич С.К., Соколов С.Н., Ковганко Н.В. // ХПС. 2003. № 1. С. 11-14.
- [30] Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Кабердин Р.В., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П., Курман П.В. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 642-650.
- [31] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Кабердин Р.В., Козлов Н.Г., Бажанов А.В., Ковганко Н.В. // ХПС. 2004. № 3. С. 195-198.
- [32] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петкевич С.К., Ковганко Н.В. // ХПС. 2006. № 3. С. 212-215.
- [33] Дикусар Е.А., Нечай Н.И., Поткин В.И., Кабердин Р.В., Козлов Н.Г., Ковганко Н.В. // ХПС. 2003. № 2. С. 140-143.
- [34] Нечай Н.И., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Кабердин Р.В. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 7. С. 1050-1055.
- [35] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Бей М.П., Ковганко Н.В. // ХПС. 2006. № 5. С. 434-436.
- [36] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П., Бей М.П., Ковганко Н.В. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 9. С. 1321-1326.
- [37] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Мельничук Л.А. // ХПС. 2004. № 5. С. 388-392.
- [38] Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Ковганко Н.В. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 614-618.

- [39] Дикусар Е.А. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 6. С. 1043-1045.
- [40] Скатецкий В.В., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // Новые лекарственные средства: успехи и перспективы. Уфа: Гилем, 2005. С. 61-62.
- [41] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петкевич С.К., Ювченко А.П. // IV Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ». 25-30 июня 2006 г. Сыктывкар, 2006. С. 66.
- [42] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Бей М.П., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А. // II Международная конференция «Химия, структура и функция биомолекул». 3-5 октября 2006 г. Минск, 2006. РР-44.
- [43] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (23-28 сентября 2007 г.): В 5 т.; Т. 2. – М.: Граница, 2007. С. 219.
- [44] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XX Международной научно-технической конференции «Реактив-2007». 2-4 октября 2007 г. Минск, 2007. С. 34.
- [45] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Однобурцев Б.А. // Химия и технология растительных веществ: Тез. докл. V Всероссийской научн. конф. Уфа, 8-12 июня 2008 г. Сыктывкар-Уфа: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 154.
- [46] Поткин В.И., Дикусар Е.А., Рудаков Д.А., Ювченко А.П. // Химия и технология растительных веществ: Тез. докл. V Всероссийской научн. конф. Уфа, 8-12 июня 2008 г. Сыктывкар-Уфа: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 241.
- [47] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Кадуцкий А.П., Щуровская А.В., Ювченко А.П., Бей М.П. // Материалы III Международной конференции: Химия, структура и функция биомолекул, г. Минск, 1-3 октября 2008 г. / Институт биоорганической химии НАН Беларуси. – Минск: Право и экономика, 2008. С. 92-93.
- [48] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Нагиева Ш.Ф., Мамедова А.А., Бей М.П., Ювченко А.П. // Материалы IV Всероссийской конференции: Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья, 21-23 апреля 2009 г.: в 2 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. – Кн. 2. С. 280-281.
- [49] Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. // Материалы IV Всероссийской конференции: Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья, 21-23 апреля 2009 г.: в 2 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. – Кн. 2. С. 282-283.
- [50] Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Нечай Н.И., Зверева Т.Д., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2004. № 2. С. 86-87.
- [51] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ХПС. 2004. № 2. С. 154-156.

- [52] Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К. Л., Залесская Е.Г., Курман П.В. // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 4. С. 606-610.
- [53] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Выглазов О.Г. // ХПС. 2008. № 6. С. 558-560.
- [54] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Огородникова М.М. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 1484-1486.
- [55] Дикусар Е.А. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2009. № 2. С. 63-65.
- [56] Дикусар Е.А., Поткин В.И. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 781-784.
- [57] Бересневич Л.Б., Мойсейчук К.Л., Жуковская Н.А., Дикусар Е.А. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 5. С. 876-877.
- [58] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 1880-1883.
- [59] Азарко В.А., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2007)». 16-19 июля 2007 г. Гомель: ИММС НАН Б, 2007. С. 102-103.
- [60] Азарко В.А., Дикусар Е.А., Агабеков В.Е., Поткин В.И., Махнач С.А. // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2009)». 22-25 июня 2009 г. Гомель: ИММС НАН Б, 2009. С. 16-17.
- [61] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т. // Материалы докладов VII международного симпозиума по фенольным соединениям: фундаментальные и прикладные аспекты. 19-23 октября 2009 г. М.: Ин-т физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, 2009. С. 82-83.
- [62] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 10. С. 1496-1502.
- [63] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 1487-1492.
- [64] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 969-971.
- [65] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2010. № 1. С. 59-63.
- [66] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 9. С. 1271-1276.
- [67] Дикусар Е.А. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 642-644.
- [68] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 1334-1337.
- [69] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 785-789.
- [70] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Азарко В.А., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 1700-1702.
- [71] Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 9. С. 1314-1319.
- [72] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Огородникова М.М. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 10. С. 1512-1518.

- [73] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2006. № 4. С. 75-81.
- [74] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зеленковский В.М., Малама А.А., Дубовик С.В. // ХПС. 2005. № 2. С. 164-169.
- [75] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зеленковский В.М., Малама А.А., Дубовик С.В. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2005. № 4. С. 39-46.
- [76] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зеленковский В.М. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 1. С. 87-94.
- [77] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Жуковская Н.А., Поткин В.И., Огородникова М.М., Зеленковский В.М. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 2. С. 223-230.
- [78] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2007. № 3. С. 56-58.
- [79] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Малама А.А. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2007. № 4. С. 56-61.
- [80] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 8. С. 1178-1184.
- [81] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 3. С. 383-388.
- [82] Дикусар Е.А. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 12. С. 2030-2035.
- [83] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Азарко В.А., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 306-309.
- [84] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 2. С. 269-274.
- [85] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Азарко В.А., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 2. С. 303-307.
- [86] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 5. С. 655-659.
- [87] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 12. С. 2029-2031.
- [88] Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 1154-1157.
- [89] Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И. // Материалы XXII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. (Реактив-2009)». Уфа, 23-25 ноября 2009 г. Уфа: Реактив, 2009. С. 17-18.
- [90] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 4. С. 517-526.
- [91] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Бей М.П. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 9. С. 1526-1528.
- [92] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр.: материалы XX междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2-4 октября 2007 г.) / Нац. акад. наук

Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В.Е.Агабеков, Е.В.Королева. – Минск: Беларус. наука, 2008. С. 78-81.

[93] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Кадуцкий А.П., Ювченко А.П., Бей М.П., Щуровская А.В. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 1828-1830.

[94] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Нагиева Ш.Ф., Мамедова А.А., Бей М.П., Ювченко А.П. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 1. С. 59-63.

[95] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Кадуцкий А.П. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 6. С. 867-870.

[96] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1871-1875.

[97] Дикусар Е.А., Поткин В.И. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 2. С. 273-278.

[98] Козлов Н.Г., Гусак К.Н., Терешко А.Б., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 5. С. 738-743.

[99] Скатецкий В.В., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 10. С. 1488-1494.

[100] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Однобурцев Б.А. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 10. С. 1527-1530.

[101] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 11. С. 1618-1621.

[102] Kozlov N.G., Dikuser E.A., Potkin V.I., Yuvchenko A.P. // Book of Abstracts. V International Conf. "Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles, CHCN-2009". 5-th to 9-th October, 2009. Kharkov, Ukraine, 2009. P-71.

[103] Stahl P.H., Wermuth C.G. Handbook of Pharmaceutical Salts. Properties, Selection, and Use. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. 220 p.

[104] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 1. С. 52-53.

[105] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т., Поткин В.И. // Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 111-113.

[106] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2009. № 4. С. 99-101.

[107] Рудаков Д.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Бей М.П., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Желдакова Р.А. // Тезисы докладов Научно-практической конференции «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения», 25-30 мая, Новый Свет, Украина. – Киев: Издатель В.С. Мартынюк, 2009. С. 157-158.

[108] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Желдакова Р.А. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2010. № 4. С. 76-78.

[109] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ковганко Н.В., Тлегенов Р.Т. // Тезисы докладов II Международной научной конференции «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений». 10-13 октября 2007. Алматы, Казахстан, 2007. С. 198.

- [110] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ковганко Н.В., Тлегенов Р.Т. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2008. № 2. С. 56-58.
- [111] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Гаджилы Р.А., Тлегенов Р. Т., Ювченко А.П., Желдакова Р.А. // Сб. тезисов конференции «Актуальные проблемы химии природных соединений». 12-13 октября 2010 г. Ташкент, 2010. С. 59.
- [112] Дикусар Е.А., Выглазов О.Г., Чуйко В.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д., Широкий В.Л., Лашицкая Е.В. // Материалы Междунар. научн.-техн. конф. «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов и перспективы их развития». Минск, 25-27 ноября 2009 г. Минск: БГТУ, 2009. Ч. 2. С. 203-206.
- [113] Bicsak T.A., Rann L.R., Reiter A., Chase T. // Arch. Biochem. Biophys. 1982. Vol. 216. N 2. P. 605-615.
- [114] Першина Л.А., Ефанов М.В. // Химия растительного сырья. 1997. № 2. С. 42-45.
- [115] Nickel H.C., Schmidt P., Böhm K.J., Baasner S., Müller K., Gerlach M., Unger E., Prinz H. // Europ. J. Medicinal Chem. 2010. Vol. 45. № 8. P. 3420-3436.
- [116] Durant S., Karran P. // Nucl. Acids Res. 2003. Vol. 31. No. 19. P. 5501-5512.
- [117] Lambeth C. // Tetrahedron. 2010. Vol. 66. № 36. P. 7239-7242.
- [118] Speicher A., Holz J. // Tetrahedron Lett. 2010. Vol. 51. № 22. P. 2986-2990.
- [119] Potkin V., Zubenko Y., Bykhovetz A., Zolotar R., Goncharuk V. // Natur. Prod. Commun. 2009. Vol. 4. No. 9. P. 1205-1208.
- [120] Азарко В.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. // В сб. «Оптика неоднородных структур – 2007»: материалы международной научно-практической конференции (2-3 октября 2007 г.) – Могилев: МГУ им. А.А. Кулешова, 2007. С. 27-30.
- [121] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Юдин А.А. // Теорет. и эксперим. химия. 2010. Т. 46. № 4. С. 208-211.
- [122] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Юдин А.А. // Тез. докл. Всероссийской конференции «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений, посвященной 110-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова». 28 сентября-2 октября 2009 г. Москва: ИНЭОС РАН, 2009. С. 150, 302.
- [123] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Юдин А.А. // Сб. научн. трудов Международн. научн. конф. «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур (ФММН'2009)». 21-23 октября 2009 г., Харьков, Украина. Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины, 2009. С. 334-337.
- [124] Дикусар Е.А., Юдин А.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докл. XXIII Международной научно-технической конф. «РЕАКТИВ-2010». Минск, 27-29 октября 2010 г. Минск, 2010. С. 47.
- [125] Дикусар Е.А. // Химресурс. 2010. № 2 (09). С. 15-16.
- [126] Дикусар Е.А. // Химресурс. 2010. № 4 (11). С. 32-36.

- [127] Дикусар Е.А. // Химресурс. 2010. № 5 (12). С. 39-41.
- [128] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И. // Химресурс. 2011. № 1 (14). С. 44-45.
- [129] Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 2. С. 213-216.
- [130] Бей М.П., Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Поткин В.И. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 467-470.
- [131] Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 105-109.
- [132] Дикусар Е.А., Поткин В.И. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 5. С. 692-698.
- [133] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Стёпин С.Г. // Вестн. Витебского Госуд. Технолог. Универс. 2011. Вып. 20. С. 132-137.
- [134] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т. // Химресурс. 2010. № 6 (13). С. 39-47.
- [135] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2011. № 4. С. 105-120.
- [136] Поткин В.И., Зубенко Ю.С., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Клецков А.В., Золотарь Р.М., Чепик О.П. // Тез. докл. Научно-практич. конф. «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения». Новый Свет, Крым, Украина, 23-28 мая 2011 г. Киев: Издатель В.С. Мартынюк, 2011. С. 151-152.
- [137] Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д. // Тез. докл. Научно-практич. конф. «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения». Новый Свет, Крым, Украина, 23-28 мая 2011 г. Киев: Издатель В.С. Мартынюк, 2011. С. 153-154.
- [138] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Матер. докл. Всеросс. конф. «Пищевые добавки и современные технологии переработки сельскохозяйственного сырья». 1-2 июня 2011 г. СПб.: ГНУ ВНИИПАКК Россельхозакадемия, 2011. С. 40-42.
- [139] Dikuser E.A. // Book of Abstracts. International Conference "Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine (RR 2011)," June 21-24, 2011, St. Petersburg, Russia. P. 280-281.
- [140] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 25-30 сентября 2011 г. В 4 т. Т. 2: тез. докл. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. С. 271.
- [141] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Зубенко Ю.С., Клецков А.В., Золотарь Р.М., Чепик О.П. // Химия и технол. растит. веществ: Тез. докл. VII Всерос. научн. конф. Сыктывкар, 3-5 октября 2011. Сыктывкар: Институт Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 51.
- [142] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д. // Химия и технол. растит. веществ: Тез. докл. VII Всерос. научн. конф. Сыктывкар, 3-5 октября 2011. Сыктывкар: Институт Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 52.

- [143] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Ювченко А.П., Бей М.П., Азарко В.А., Тлегенов Р.Т. // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. докл. IX Междунар. научно-технич. конф. Гродно, 20-21 октября 2011 г. Гродно: ГрГУ им. Я. Купалы, 2011. С. 108.
- [144] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Ювченко А.П., Тлегенов Р.Т. // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы докл. Международн. научно-технич. конф. Минск, 26-27 октября 2011 г. Минск: БГТУ, 2011. С. 31-35.
- [145] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Желдакова Р.А., Гаджилы Р.А., Тлегенов Р.Т. // Сборник материалов конференции «Radostim 2011». Фитогармоны, гуминовые вещества и другие биорациональные пестициды в сельском хозяйстве. 02-04 ноября 2011 г. Минск, Беларусь: Институт биоорганической химии НАН Беларуси, 2011. С. 44-45.
- [146] Золотарь Р.М., Быховец А.И., Чепик О.П., Поткин В.И., Зубенко Ю.С., Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Клецков А.В. // Сборник материалов конференции «Radostim 2011». Фитогармоны, гуминовые вещества и другие биорациональные пестициды в сельском хозяйстве. 02-04 ноября 2011 г. Минск, Беларусь: Институт биоорганической химии НАН Беларуси, 2011. С. 75-76.
- [147] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Петкевич С.К. // Materiały VII Międzynarodowej Naukowo-Praktycznej Konferencji «Perspektywiczne opracowania są nauką i techniką – 2011». 07-15 Listopada 2011 roku. Vol. 49. Przemysł, Polsce: Nauka i studia, 2011. С. 25-27.
- [148] Краткая химическая энциклопедия. М.: ГНИ «Советская энциклопедия», 1961. Т. 1. С. 531.
- [149] Словарь органических соединений: строение, физические и химические свойства важнейших органических соединений и их производных. М.: ИЛ, 1949. Т. 3. С. 912-913.
- [150] Шулов Л.М., Хейфиц Л.А. Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства: Справочник. М.: Агропромиздат, 1990. 208 с.
- [151] Shaikh Y. Specialty aroma chemicals in flavors and fragrance. Allured publishing corporation. Carol Stream, Illinois, 2002. 165 p.
- [152] Войткевич С.А., Хейфец Л.А. От древних благовоний к современным парфюмерии и косметике. М.: Пищ. пром-сть, 1997. 218 с.
- [153] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А. и др. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 204-212.
- [154] Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. М.: Мир, 1973. Ч. 2. С. 290-292.
- [155] Roen G. M. Aroma Chemicals: 2000 and beyond, Proceeding of the IFEAT International Conference on Essential Oils and Aromas. The Ritz Carlton, Amelia Island, Florida, USA, 29 October-2 November 2000. P. 121.
- [156] Суворов Н.Н., Шашков В.С. Химия и фармакология средств профилактики радиационных поражений. М.: Атомиздат, 1975. С. 230.

- [157] Каркищенко Н.Н. Экологическая фармакология. Изотекст, М.: Изотекст, 1990. Т. 1. С. 342.
- [158] Пат. № 61176559 Япония. // Chem. Abstr. 1987. Vol. 106. 66808h.
- [159] Wimmer Z., Saman D., Smolikova J., Romanuk M. // Libigs Ann. Chem. 1988. Bd. 11. S. 1091.
- [160] Пат. № 7909025 Нидерланды. // Chem. Abstr. 1981. Vol. 94. 46853z.
- [161] Пат. № 8003846 Нидерланды. // Chem. Abstr. 1981. Vol. 95. 97182h.
- [162] А.с. № 635728 СССР. // ОИПОТЗ. 1981. № 28. С. 305. Chem. Abstr. 1982. Vol. 96. 6867s.
- [163] Пат. № 3146106 Германия. // Chem. Abstr. 1982. Vol. 97. 163289t.
- [164] Пат. № 2124626 Великобритания. // Chem. Abstr. 1984. Vol. 101. 72978b.
- [165] Пат. № 4486601 США. // Chem. Abstr. 1985. Vol. 102. 78441p.
- [166] Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. Оксимы. М.: Наука, 1977. 238 с.
- [167] Ritter D. // J. Am. Chem. Soc. 1946. Vol. 68. P. 2738.
- [168] Nenokiche H. // J. Chem. Soc. Japan. 1931. Vol. 52. P. 26.
- [169] Общая органическая химия. / Под ред. Д.Бартона и У.Д.Оллиса. Т. 5. Соединения фосфора и серы. / Под ред. И.О.Сазерленда и Д.Н.Джонса. М.: Химия, 1983. Т. 5.
- [170] Sharma S., Athar F., Maurya M.R., Naqvi F., Azam A. // Eur. Journ. Med. Chem. 2005. Vol. 40. N 6. P. 557-561.
- [171] Rodriguez-Arguelles M.C., Lopez-Silva E.C., Sanmartin J., Pelagatti P., Zani F. // Journ. Inorg. Biochem. 2005. Vol. 99. N 11. P. 2231-2236.
- [172] Alsop L., Cowley A.R., Dilworth J.D., Donnelly P.S., Peach J.M., Rider J.T. // Inorg. Chem. Acta. 2005. Vol. 358. N 9. P. 2770-2778.
- [173] Tarafred M.T.H., Jin K.T., Crouse K.A., Ali A.M., Yamin B.M., Fun H.K. // Polyhedron. 2002. Vol. 21. N 25-26. P. 2547-2551.
- [174] Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. М.: Наука, 1974. 416 с.
- [175] Общая органическая химия. / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. Т. 3. Азотсодержащие соединения. / Под ред. Сазерленда И.О. М.: Химия, 1982. С. 268.
- [176] Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. Vol. 10. N 2. P. 209.
- [177] Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. Vol. 10. N 2. P. 221.
- [178] Shmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Midus T.L., Dupnis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. N 7. P. 1347.
- [179] Astle M.J., Zaslowski J.A., Lafyatlis P.G. // Ind. Eng. Chem. 1954. Vol. 46. N 4. P. 787-791.
- [180] Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1952. Bd. VI. Tl. 3. S. 213-220.
- [181] Stenberg V., Georg F., Kubik D. // J. Org. Chem. 1971. Vol. 36. N 17. P. 2550-2555.
- [182] Sterzycki R. // Synthesis. 1979. N 9. P. 724-725.

- [183] Shovler A.J., Darley P.A. // *Chem. Rev.* 1967. Vol. 67. N 4. P. 427-439.
- [184] Lichtenberger J., Hincki J. // *Bul. Soc. Chim. France.* 1961. N 4. P. 854-857.
- [185] Ikeda C.K., Brawn R.A., Sorenson B.E. // *J. Org. Chem.* 1964. Vol. 29. N 1. P. 286-288.
- [186] Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: энциклопедия. СПб.: ГИРД, 2003. 688 с.
- [187] Soldatov V.S., Elinson I.S., Shunkevich A.A., Pawlowski L., Wasag H. *Environmental Sci. Research. Chemistry for the Protection of Environment.* New York: Plenum Press, 1996. Vol. 51. P. 55.
- [188] Егизаров Ю.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Солдатов В.С., Шункевич А.А., Черчес Б.Х. // *Хим. в интересах устойч. развития.* 2001. № 3. С. 417.
- [189] *Open-Chain Nitrogen Compounds.* / Ed. Smith P.A.S. – N.-Y.: Benjamin, 1965. Vol. 1. P. 291.
- [190] Hunt W.C., Wagner E.C. // 1951. Vol. 16. N 10. P. 1792.
- [191] Пат. США № 7470817 (2008).
- [192] Desiraju G.R., Steiner T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology.* Oxford: Oxford University Press, 2001. 480 p.
- [193] Козлов Н.С., Воробьева Г.В. // *ХГС.* 1981. N 10. С. 1379.
- [194] Минбаев Б.У. *Шиффовы основания.* Алма-Ата: Наука Казахской ССР, 1989. 140 с.
- [195] Минбаев Б.У., Яшнова Н.И. *Физико-химические свойства шиффовых оснований.* Алма-Ата: Наука Казахской ССР, 1990. 232 с.
- [196] *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond.* / Ed. S. Patai. New York: Interscience, 1970. 440 p.
- [197] Hadjoudis E., Mavridis I.M. // *Chem. Soc. Rev.* 2004. V. 33. N. 9. P. 579-588.
- [198] Жавнерко Г.К., Супиченко Г.Н., Агабеков В.Е., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Галлямов М.О., Яминский И.В. // *ЖФХ.* 2002. Т. 76. № 9. С. 1634-1638.
- [199] Абрамзон А.А. *Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение.* Л.: Химия, 1981, 304.
- [200] Дайер Д.Р. *Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений.* М.: Химия, 1970. С. 92.
- [201] Машковский М.Д. *Лекарственные средства.* М.: Новая волна, 2001. Т. 1. 540 с. Т. 2. 608 с.
- [202] Орехов А.П. *Химия алкалоидов.* М.: Изд-во АН СССР, 1955. 470 с.
- [203] Delfourne E., Roubin C., Bastide J. // *J. Org. Chem.* 2000. Vol. 65. N. 18. P. 5476.
- [204] Zeelen F.J. *Medicinal Chemistry of Steroids.* Amsterdam. Elsevier Sci. Publ., 1990. 357 p.
- [205] Блохин Н.Н., Переводчикова Н.И. *Химиотерапия опухолевых заболеваний.* М.: Медицина, 1984. 360 с.
- [206] Calabov A.S. *Arzneimittel-Forsch.* 1976. Vol. 26. P. 169.
- [207] Злыдников Д.М., Романов Ю.А. В кн.: *Целенаправленный поиск новых противораковых и противовирусных препаратов.* Рига: Зинатне, 1978. С. 260.

- [208] Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 254 с.
- [209] Козлов Н.Г., Валимяэ Т.К. // ЖОХ. 1985. Т. 55. С. 609.
- [210] Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1955. 840 с.
- [211] Wiesner M., Bottero J.-Y. Environmental Nanotechnology. U.S.: McGraw-Hill, 2007. 540 p.
- [212] Журавлев К.П., Яковлев Ю.О. // Физ. Тв. Тела. 2005. Т. 47. Вып. 8. С. 1518.
- [213] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. С. 22.
- [214] Yasui H., Wakamura S., Arakaki N., Kishita M., Sadoyama Y. // Chemoeology. 2003. Vol. 13. N. 2. P. 75.
- [215] Arakai N., Wakamura S., Yasui H., Sadoyama Y., Kishita M. // Chemoeology. 2003. Vol. 13. N. 4. P. 183.
- [216] Baran H., Staniek K., Kepplinger B., Stur J., Draxler M., Nohe H. // Life Sciences. 2003. Vol. 73. N. 7. P. 953.
- [217] Cerstiaens A., Huybrechts J., Kotanen S., Lebean I., Meylaens A., De Loof, Schoofs L. // Biochem. Biophys. Research Comm. 2003. Vol. 312. N. 4. P. 1171.
- [218] Kurnasov O., Jablonski L., Polanuger B., Dorrestein P., Begley T., Osterman A. // FEMS Microbiol. Lett. 2003. Vol. 27. N. 2. P. 219.
- [219] Kumar A., Bansal D., Bajaj K., Sharma S., Archana S., Srivastava V.K. // Bioorgan. & Medicinal Chem. 2003. Vol/ 11. N. 23. P. 5281.
- [220] Bhatt A.K., Sanghvi V.R., Parmar M.P., Shah P.R., Karadia H.A., Patel H.D. // Oriental Journ. Chem. 2003. Vol. 19. N. 2. P. 473.
- [221] Alagarsamy V., Murugananthan G., Venkateshperumal R. // Biolog. & Parmacut. Bull. 2003. Vol. 26. N. P. 1711.
- [222] Пат. № 2003236220 США. // Chem. Abstr. 2004. Vol. 140, 53433j.
- [223] Междунар. заявка РСТ №. 20045279. // Chem. Abstr. 2004. Vol. 140, 93789m.
- [224] Al-Haiza M.A., Mostafa M. S., El-Kady M.Y. // Molecules. 2003. Vol. 8. N. 2. P. 275.
- [225] Смирнов Е.А., Кондрашова Л.И., Аграчева Е.Б., Гачковский В.Ф. // ЖОХ. 1976. Т. 46. Вып. 10. С. 2322.
- [226] Федоров Б.С., Волянский Ю.Л., Шевчук М.И. // Хим.-фарм. ж. 1978. Т. 12. № 1. С. 77.
- [227] Болотин Б.М., Этинген Н.Б., Зерюкина Л.С., Сафина Р.У. // ЖОрХ. 1977. Т. 13. Вып. 2. С. 375.
- [228] Красовицкий Б.М., Смелякова В.Б., Нурмухаметов Р.Н. // Опт. и спектр. 1964. Т. 17. № 3. С. 558.
- [229] Roddar S., Sara N. // Indian J. Appl. Chem. 1970. Vol. 33. N 1. P. 242.
- [230] Козлов Н.С. 5,6-Бензохинолины. Минск: Наука и техника, 1970. С. 134.
- [231] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 1003.

- [232] Profft E., Runge F., Jumar A. // J. Pr. Chem. 1954. Ser. 4. N 1. S. 57.
- [233] Cortes E., Martínez R., Aviva J.G., Toscano R.A. // J. Heterocyclic Chem. 1988. Vol. 25. P. 895.
- [234] Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971. Т. 1. С. 240.
- [235] Азарко В.А., Поткин В.И., Агабеков В.Е., Кабердин Р.В., Шарендо Е.В., Нечай Н.И. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 44.
- [236] Rao X., Song Z., Radbil B.A., Radbil A.B., He L. // Химия и технология растительных веществ: Тез. докл. V Всероссийской научн. конф., Уфа, 8-12 июня 2008 г. Сыктывкар-Уфа: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 340.
- [237] Hadjoudis E., Maveidis I.M. // Chem. Soc. Rev. 2004. Vol. 33. N 9. P. 579.
- [238] Liu Bo, Hu Xue-Lei, Liu Jun, Zhao Yuan-Di, Huang Zhen-Li. // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. N 24. P. 5958.
- [239] Oros G., Ujvary I., Nachman R.J. // Amino Acids. 1999. Vol. 17. P. 357.
- [240] Meierhenrich U.J. Amino Acids and the Asymmetry of Life. Berlin, New York: Springer-Verlag, 2008. 360 p.
- [241] Barrett G.C. Amino Acid Derivatives: A Practical Approach (Practical Approach Series). Oxford University Press, 2000. 288 p.
- [242] Paquette L.A. Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Chiral Reagents for Asymmetric Synthesis. New York: Wiley, 2003. 582 p.
- [243] Huges A.B. Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry. Vol. 1. Origins and Synthesis of Amino Acids. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, 2009. 450 p.
- [244] Barrett G.C., Elmore D.T. Amino Acids and Peptides. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 420 p.
- [245] Nelson D.L., Cox M.M. Lehninger Principles of Biochemistry. 5th Ed. New York: W.H. Freeman & Co Ltd., 2009. 1100 p.
- [246] Grimes R.N. Carboranes. 2th Ed. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Acad. Press is an imprint of Elsevier Inc., 2011. 1139 p.
- [247] Шарнина Ф.Ф., Ивашина Т.Н., Ивашин В.П. // Структ. и динамика молекулярн. систем. / Сборн. статей. Йошкар-Ола, Уфа, Казань, Москва, 2003. Вып. 10. Ч. 2. С. 274.
- [248] Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, таловое масло (химия и технология). М.: Лесная промышленность, 1964. С. 149.
- [249] Никитин В.М. Химия терпенов и смоляных кислот. М.-Л.: Гослесбумиздат, 1952. С. 326.
- [250] Gonis G., Slezak F.B., Lawson N.E. // Ind. and Engl. Chem. Prod. Res. and Develop. 1973. Vol. 12. N. 4. P. 326.
- [251] Ayer A., McDonald C.E., Stothers J.B. // Canad. J. Chem. 1963. Vol. 41. N 5. P. 1113.
- [252] Scebacher W., Hufner A., Haslinger E., Weis R. // Monatsh. Chem. 1998. Vol. 129. N 6-7. P. 697.

- [253] Толстиков Г.А., Толстикова О.В., Хлебникова Т.Б., Захарова И.В., Замараев К.И. // 2-ое совещ. «Лесохимия и орган. синтез.» Сыктывкар, 1-4 октября 1996: Тез. докл. Сыктывкар, 1996. С. 45.
- [254] Pakhushinda Panda, Himadri Panda // Pesticides. 1988. Vol. 22. N 1. P. 38.
- [255] Заявка 57-88102 (1982). Япония. // РЖХим. 1983. 22 О 277П.
- [256] Пат. 1400481 (1975). Великобритания. // РЖХим. 1976. 8 О 130П.
- [257] Schuller W.H., Lawrence R.V. // J. Chem. and Engineer. Data. 1967. Vol. 12. N 2. P. 267.
- [258] Penczek P. // Roczn. Chem. 1970. Vol. 44. N 9. P. 1815.
- [259] Lewis J.B., Lloyd W.D., Hedrick G.W. // J. Organ. Chem. 1960. Vol. 25. N 7. P. 1206.
- [260] Физер Л., Физер М. Стероиды. М.: Мир, 1964. С. 19.
- [261] Буйнова Э.Ф., Солнцев А.Н., Воложин А.И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 1996. № 4. С. 118.
- [262] Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов. Волгоград: Волгоградская медицинская академия, 2001. С. 8.
- [263] Martinez R., Cortes E., Toscano R.A. J. // Heterocyclic Chem. 1990. Vol. 27. C. 363.
- [264] Белых Д.В., Кучин А.В. Химия, структура и функция биомолекул. Материалы III Международной конференции. 1-3 октября 2008 г. Институт биоорганической химии НАН Беларуси. Минск: Право и экономика, 2008. С. 41.
- [265] Мальшакова М.В., Белых Д.В., Ольшевская В.А., Калинин В.Н., Кучин А.В. Химия, структура и функция биомолекул. Материалы III Международной конференции. 1-3 октября 2008 г. Институт биоорганической химии НАН Беларуси. Минск: Право и экономика, 2008. С. 160.
- [266] Rosenthal M.A., Kavar B., Hill J.S. // J. Clin. Oncol. 2001. Vol. 19. P. 519.
- [267] Evstigneeva R.P., Zaitsev A.V., Luzgina V.N. Curr. Med. Chem. 2003. No. 3. P. 383.
- [268] Сяопин Жао, Дзен Кванг Сонг, Радбиль А.Б., Радбиль Б.А. ЖПХ. 2007. Т. 80. С. 1334.
- [269] Дикусар Е.А., Поткин В.И. // Материали за 8-а международна научна практична кнф. «Настоящи изследвания и развитие». 17-25-ти януари 1012. София, България. Т. 18. Екология. Химия и химически технологии. Селско стопанство. Ветеринарна наука. София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2012. С. 35-38.
- [270] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Зверева Т.Д., Петкевич С.К., Огородникова М.М., Ювченко А.П., Бей М.П. Синтез *o(m)*-карборансодержащих азометинов. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 420-423.
- [271] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Степин С.Г., Тлегинов Р.Т. // Материали за 8-а международна научна практична кнф. «Настоящи изследвания и развитие». 17-25-ти януари 1012. София, България. Т. 18. Екология. Химия и химически технологии. Селско стопанство. Ветеринарна наука. София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2012. С. 30-32.

- [272] Eddington N., Cox D.S., Roberts R.R., Butcer R.J., Edafiogho I.O., Stables J.P., Cook N., Goodwin A.M., Smith C.A., Scott K.R. // *Eur. J. Med. Chem.* 2002. Vol. 37. P. 635.
- [273] Li W.-T., Hwang D.R., Chen Ch.-P., Shen Ch.-W., Huang C.-L., Chen T.-W., Lin C.-H., Chang Y.-L., Chang Y.-Y., Chang Y.-K., Lo Y.-K., Tseng H.-Y., Lin C.-C., Song J.-S., Chen S.-J., Wu S.-H., Chen C.-T. // *J. Med. Chem.* 2003. Vol. 46P. 1706.
- [274] Dallanoce C., Frigerio F., De Amici M., Dorsch S., Klotz K.N., De Micheli C. // *Bioorg. Med. Chem.* 2007. Vol.15. P. 2533.
- [275] Петкевич С.К., Поткин В.И., Кабердин Р.В. // *ЖОрХ.* 2004. Т. 40. С. 1194.
- [276] Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Жуковская Н.А., Алиев А.Г., Нагиева Ш.Ф. // *ЖОрХ.* 2012. Т. 48. Вып. 1. С. 132-141.
- [277] Esteves-Souza A., Echevarria A., Sant'Anna C. M.R. // *Quim. Nova.* 2004. Vol. 27. P. 72.
- [278] Xiangming Han, Huiqiang Ma, Yulu Wang. // *ЖОрХ.* 2008. Т. 44. С. 872.
- [279] Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Химия, 1973. С. 206.
- [280] Соколов Ю.А. Прогнозирование биологической активности соединений с использованием квантово-химических методов. Минск: Белорусская наука, 2008. 309 с.
- [281] Monge A., Alvarez E., San Martin C., Nadal E., Ruiz I., Font M., Martinez-Irujo J. J., Santiago E., Prieto I., Lasarte J. J., Sarobe P, Borrás F. // *Drug Des. Discov.* 1997. Vol. 14, N 2. P. 291-298.
- [282] Cannon J.G., Suarez-Gutierrez C., Lee T., Long J.P., Costall B., Fortune D.H., Naylor R.J. // *J. Med. Chem.* 1979. Vol. 22, N 2. P. 341-346.
- [283] Martinez R., Cortes E., Toscano R.A. // *J. Heterocyclic Chem.* 1990. Vol. 27, N 2. P. 363-366.
- [284] Hussein R., Stretton R.J. // *Microbios.* 1981. Vol. 30, 119. P.7-18.
- [285] Кулешов В.И., Козлов Н.С., Либман Н.М., Космачева И.М., Жихарева О.Д. // *Биохимия.* 1981. Т. 46, N 10. С. 1764-1769.
- [286] Smith E. C., McQuaid L. A., Goode R. L., McNulty A. M., Neubauer B. L., Rocco V. P., Audia J. E. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1998. Vol. 8, N 4. P.395-401.
- [287] Пат. ЕВП, N 13666 (1980).
- [288] Cymerman C. J., Torkelson S. M., Findell P. R., Weiner R. I. // *J. Med. Chem.* 1989. Vol. 32, N6. P. 961-968.
- [289] Козлов Н.С., Гусак К.Н., Сержанина В.А. // *Докл. АН СССР.* 1986. Т. 287, № 5. С. 1142-1146.
- [290] Козлов Н.Г., Гусак К.Н., Терешко А.Б., Дикусар Е.А. // *ЖОрХ.* 2004. Т. 40. Вып. 5. С. 738-743.
- [291] Козлов Н.Г., Гусак К.Н., Терешко А.Б., Фирганг С.И., Шашков А.С. // *ЖОрХ.* 2004. Т. 40. Вып. 8. 1228-1233.
- [292] Козлов Н.Г., Гусак К.Н. // *ЖОХ.* 2006. Т. 76. Вып. 2. С. 294-298.

- [293] Козлов Н.Г., Гусак К.Н., Скатецкий В.В. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 1. С. 119-124.
- [294] Козлов Н.Г., Терешко А.Б., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 2. С. 281-287.
- [295] Wang L.K., Johnson R.K., Hecht S.M. // Chem. Res. Toxicol. 1993. Vol 6. P. 813-821.
- [296] Blache Y., Benezech V., Chezal J.-M., Boule P., Viols H., Chavignon O., Teulade J.C., Chapat J.-P. // Heterocycles. 2000. Vol. 53, N 5. P. 905-912.
- [297] Козлов Н.С., Гусак К.Н., Сержанина В.А., Шманай Г.С. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29, N 4. С. 336-339.
- [298] Козлов Н.С., Шманай Г.С., Гусак К.Н. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29, N 2. С. 141-144.
- [299] Козлов Н.Г., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 2. С. 249-256.
- [300] Козлов Н.Г., Гусак К.Н., Ткачев А.В. // Химия гетероциклич. соед. 2007. № 6. С. 877-885.
- [301] Molock F.F., Boykin D.W. // J. Heterocyclic Chem. 1983. Vol. 45, N 4. P. 681-687.
- [302] Kornis G., Marks P., Chidester C. // J. Org. Chem. 1980. Vol. 45, N 12. P. 4840-4845.
- [303] Kempter J., Hellmann D., Muchstadt M. // J. pr. Chem. 1972. Vol. 314, N 3. P. 543-549.
- [304] Гусак К.Н., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 5. С. 711-723.
- [305] Cardellini M., Cignolani G.M., Claudi F., Cristalli G., Gulini W., Martelli S. // J. Org. Chem. 1982. Vol. 47, N 4. P. 688-672.
- [306] Jastrzebska-Glapa M., Mlochowski J., Sliwa W. // Polish. J. Chem. 1979. Vol. 53, N 4. P. 811-820.
- [307] Козлов Н.Г., Терешко А.Б., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 9. С. 1375-1382.
- [308] Cortes E., Martinez R., Avila J.G., Toscano R.A. // J. Heterocyclic Chem. 1988. Vol. 25, N 4. P. 895-899.
- [309] Козлов Н.Г., Гусак К.Н., Кадуцкий А.П. // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii. 2010. Т. 46. No. 5. С. 643-672.
- [310] Козлов Н.Г., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2010. Т.46. Вып.7. С.1075-1079.
- [311] Гусак К.Н., Терешко А.Б., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 11. С. 1709-1714.
- [312] Козлов Н.Г., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 7. С.1059-1063.
- [313] Козлов Н.Г., Терешко А.Б., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2006. Т.42. Вып.2. С. 281-287.
- [314] Козлов Н.Г., Гусак К.Н. // ЖОХ. 2005. Т.75. Вып.10. С. 1637-1641.
- [315] Козлов Н.Г., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 11. С. 1668-1674.
- [316] Козлов Н.Г., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2008. Т.44. Вып.6. С.842-847.

- [317] Козлов Н.Г., Пашковский Ф.С., Гусак К.Н., Королева Е.В., Терешко А.Б., Локоть И.П. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 4. С. 584-588.
- [318] Гусак К.Н., Терешко А.Б., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 5. С. 742-748.
- [319] Козлов Н.Г., Терешко А.Б., Королева Е.В., Игнатович Ж.В., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2009. Т.45. Вып. 2. С.270-275.
- [320] Козлов Н.Г., Пашковский Ф.С., Терешко А.Б., Локоть И.П., Гусак К.Н., Лахвич Ф.А. // ЖОрХ. 2003. Т.39. Вып.1. С. 125-129.
- [321] Козлов Н.Г., Бондарев С.Л., Кнюкшто В.Н., Однобурцев Б.А., Басалаева Л.И. // ЖОрХ. 2010. Т.46. Вып.11. С.1639-1645.
- [322] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И., Однобурцев Б.А. // ЖОрХ. 2010. Т.46. Вып. 5. С.745-750.
- [323] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 3. С. 433-438.
- [324] Козлов Н.Г., Бондарев С.Л., Однобурцев Б.А., Басалаева Л.И. // ЖПХ. 2007. Т. 80. Вып. 7. С. 1131-1134.
- [325] Козлов Н.Г., Бондарев С.Л., Кадуцкий А.П., Басалаева Л.И. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып.2. С. 209-215.
- [326] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И. // Химия гетероциклических соединений. 2006. № 9. С. 1408-1414.
- [327] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 654-658.
- [328] Козлов Н.Г., Бондарев С.Л., Кадуцкий А.П., Басалаева Л.И., Пашковский Ф.С. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 7. С. 1041-1047.
- [329] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 4. С. 527-532
- [330] Лопатик Д.В., Книжников В.А., Куваева З.И. Химия и технология новых веществ и материалов. Минск, 2005. С. 222-224.
- [331] Эванз У.Г., Море Д.Д., Брайтман Э.О. Биологические мембраны. М., 1990. 408 с.
- [332] Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Сибирская издательская фирма РАН, 2000. 220 с.
- [333] Садыков А.С., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда. Химия, стереохимия, биогенез. М.: Наука, 1975. 340 с.
- [334] Абдувахабов А.А., Тлегенов Р.Т., Хаитбаев Х.Х., Вайзбург Г.И., Далимов Д.Н., Утениязов К.У. // ХПС. 1990. № 1. С. 75-80.
- [335] Галин Ф.З., Карцев В.Г., Флехтер О.Б., Гиниятуллина Г.В., Толстикова Г.А. // ХПС. 2004. № 6. С. 467-470.
- [336] Бардышев И.И., Дегтяренко А.С., Смирнова К.Ф., Калужина Т.Н., Гусева Н.А., Шаповалова А.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1982. № 6. С. 68-71.
- [337] Bethell P., Sheppard T. // Trans. Farad. Soc. 1955. Vol. 51. N 1. P. 9-14.
- [338] Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л., 1965. 360 с.
- [339] Ehrlich P., Bertheim A. // Chem. Ber. 1912. Bd. 45. S. 756-770.
- [340] Крафт М.Я. // ДАН СССР. 1960. Т. 131. № 6. С. 1342-1350.

- [341] Справочник Видаль. Лекарственные препараты в России: Справочник. М.: АстраФармСервис, 2002. 1488 с.
- [342] Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. М., 1983. 360 с.
- [343] Снегур Л.В., Некрасов Ю.С., Гуменюк В.В., Морозова Н.Б., Жилина Ж.В., Свиридова И.К., Родина И.А., Сергеева Н.С., Щитков К.Г., Бабин В.Н. // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. Вып. 1. С. 178-183.
- [344] Попова Л.А., Юрашевич Н.Я., Черевин М.С., Гулевич Т.Г., Решетова М.Д., Книжников В.А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 2. С. 48-51.
- [345] Сторожаков Г.И., Байкова И.Е., Никитин И.Г. // Клинические перспективы гастроэнтерологии, гепатологии. 2003. № 1. С. 35-39.
- [346] Abe Y. // Nippon Rinsho. 1994. Vol. 52. N 8. P. 1817-1818.
- [347] Arase U., Ikeda K., Murashima N. // Cancer. 1997. Vol. 325. N 8. P. 1223-1227.
- [348] Coon J. // J. Hepatol. 2004. N 40. P. 491-500.
- [349] Dhiman R.K. // Dig. Dis. Sci. 2005. Vol. 50. N 9. P. 1807-1812.
- [350] Hino K. // Exserpta Medica. 1999. N 2. P. 195-303.
- [351] Orlent H. // J. Hepatol. 2006. N. 4. P. 539-547.
- [352] Schuppan D. // J. Hepatol. 2000. N 30. P. 1099-1104.
- [353] Takahara T. // J. Hepatol. 1994. N 21. P. 601-609.
- [354] Van Rossum T.G. // J. Gastroenterol. Hepatol. 1999. N 14. P. 1093-1099.
- [355] Van Rossum T.G. // Am. J. Gastroenterol. 2001. N 96. P. 2432-2437.
- [356] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Гаджилы Р.А., Тлегенов Р.Т., Ювченко А.П., Желдакова Р.А. // ХРС. 2011. № 4. С. 53-56.
- [357] Семенов С.Г., Сиголаев Ю.Ф., Бедрин М.Е. // Журн. общ. хим. 2009. Т. 79. Вып. 12. С. 2032.
- [358] Hirsch A., Brettreich M. Fullerenes: Chemistry and Reactions. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 422 p.
- [359] Немухин А.В., Григоренко Б.Л., Грановский А.А. // Вестник МГУ. Химия. 2004. Т. 45. № 2. С. 75.
- [360] Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Amsterdam: Elsevier, 1984. 340 p.
- [361] Бубнов В.П., Кареев И.Е., Котов А.И., Ягубский Э.Б. // XI International Conference «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов ICHMS'2009». Тез. докл. / Editors: D.V. Schur, S.Yu. Zaginichenko, T.N. Veziroglu, V.V. Skorokhod. 25-31 августа 2009 г. Yalta, Crimea, Ukraine. Kiev: ANEU, 2009. С. 430.
- [362] Сидоров Л.Н. // Физ. тверд. тела. 2002. Т. 44. Вып. 3. С. 401.
- [363] Dikuser E., Zelenkovski V., Potkin V., Rudakov D., Puskarchuk A., Soldatov A. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2011. Vol. 14. No. 4. P. 356-362.

[364] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Пушкарчук А.Л. // Тез. докл. VIII Междунар. научно-практич. конф. «Нанотехнологии – производству – 2012». 4-6 апреля 2-12 г., г. Фрязино. Фрязино, 2012. С. 49-50.

Список сокращений

ЖОХ. – Журнал общей химии. (Россия). ISSN 0044-460X.
ЖОрХ. – Журнал органической химии. (Россия). ISSN 0044-457X.
ЖПХ. – Журнал прикладной химии. (Россия). ISSN 0044-4618.
ЖФХ. – Журнал физической химии. (Россия). ISSN 0044-4537.
ХРС. – Химия растительного сырья. (Россия). ISSN 1029-5151.
Теорет. и эксперим. химия. (Украина). ISSN 0497-2627.
Весці НАН Б. Сер. хім. навук. (Беларусь). ISSN 0002-3590.
Вестник фонда фундаментальных исследований. (Беларусь). ISSN 1818-9830.
Химресурс. (Беларусь). ISSN 2219-7524.
Вестн. Витебск. Госуд. Технол. Универс. – Вестник Витебского государственного технологического университета. (Беларусь). ISSN 2079-7958.
Nonlinear Phenomena in Complex Systems. (Беларусь). ISSN 1561-4085.
ХПС. – Химия природных соединений. (Узбекистан). ISSN 0023-1150.

Монография посвящена синтезу, исследованию строения и свойств, изучению биологической активности и применению производных ванилина – удобных и доступных синтонов для органического синтеза. В монографии приведены примеры синтеза сложных эфиров ванилина и ванилала, азометинов и гетероциклических соединений и аминовых солей, полученных на их основе, схемы получения, изучено строение полученных соединений, приведены интерпретации спектров. Производные ванилинового ряда синтезированы с целью поиска эффективных лекарственных препаратов, обладающих противоопухолевой, антибактериальной, противотуберкулезной, фунгицидной и антивирусной активностью. Строение синтезированных соединений доказано с помощью УФ, ИК и ЯМР ¹H-спектроскопии. Авторы использовали, в основном, экспериментальные данные, полученные за период 2005-2012 гг. Монография предназначена химикам-синтетикам, биохимикам, студентам, магистрам, аспирантам и преподавателям учебных заведений химического, биологического и медицинского профиля, сотрудникам научно-исследовательских институтов, инженерно-техническому персоналу пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности.



Евгений Анатольевич Дикусар

Дикусар Евгений Анатольевич родился 22 января 1958 г. в городе Ялта Крымской области (Украина). В 1980 г. закончил химический факультет Белорусского государственного университета им. В.И. Ленина. В настоящее время проживает в Белоруссии и работает научным сотрудником Института физико-органической химии Национальной академии наук Белоруссии.



978-3-8484-8980-0