



Евгений Анатольевич Дикусар

Простые и сложные эфирь в линкерных технологиях

Современные аспекты молекулярного
дизайна – от душистых веществ до
биологически активных соединений



LAMBERT
Academic Publishing

Евгений Анатольевич Дикусар

Простые и сложные эфиры в линкерных технологиях

Евгений Анатольевич Дикусар

Простые и сложные эфиры в линкерных технологиях

**Современные аспекты молекулярного дизайна –
от душистых веществ до биологически активных
соединений**

LAP LAMBERT Academic Publishing

<https://www.twirpx.org> & <http://chemistry-chemists.com>

Автор: Евгений Анатольевич Дикусар

ISBN: 978-3-659-54673-0

Год издания: 2014

Количество страниц: 588

Издательство: LAP LAMBERT Academic Publishing

Изучены линкерные технологии применения эфирных и сложно-эфирных химических связей для получения душистых веществ и биологически активных соединений. Исследована корреляционная зависимость биологической активности химических соединений от интенсивности запаха их синтетических предшественников (прекурсоров). Этерификацией ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот, содержащих в своем составе карборановые, гетероциклические, галоидорганические, пероксидные группы и фрагменты природных соединений – спиртов, фенолов, алкоксифенолов и оксимов карбонильных соединений, также содержащих ацетиленовые, карборановые, ферроценовые, изоксазольные и изотиазольные, пероксидные и другие фармакофорные фрагменты или заместители, были получены соответствующие простые и сложные эфиры. Авторы использовали собственные экспериментальные данные, полученные и частично опубликованные за период 2002-2014 гг. Монография предназначена химикам-синтетикам, биохимикам, студентам, аспирантам и преподавателям учебных заведений химического, биологического и медицинского профиля, парфюмерам и фармацевтам. Монография содержит 65 таблиц, 64 рисунка и 516 библиографических ссылок.

Impressum / Выходные данные

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.

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.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-54673-0

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2014 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2014

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Простые и сложные эфиры растительных фенолов в качестве ароматизаторов и душистых соединений.....	21
1.1. Моно- и диалкоксибензальдегиды – синтез и анализ запахов.....	22
1.2. Сложные эфиры ванилина и ванилаля – синтез и анализ запахов.....	34
Глава 2. Сложные эфиры фармакофорных карбоновых кислот.....	42
2.1. Сложные эфиры 1-адамантанкарбоновой кислоты.....	43
2.2. Сложные эфиры 1-адамантанкарбоновой кислоты и терпеновых, стереновых спиртов и растительных фенолов.....	46
2.3. Производные 1-адамантанкарбоновой кислоты с функционально замещенными спиртами, фенолами, аминами, тиолами и оксимами кетонов.....	51
2.4. Длинноцепные сложные эфиры карборан-, адамантан- и бифенилдикарбоновых и карбоновых кислот.....	60
2.5. Эфиры дегидроабетиновой и 4,4 ¹ -бифенилдикарбоновой кислот.....	63
Глава 3. Сложные эфиры галогенсодержащих карбоновых кислот....	68
3.1. 3,4,4-Трихлор-3-бутеноаты некоторых терпенолов, стеренов и растительных фенолов.....	68
3.2. Функционально-замещенные амиды и эфиры 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты.....	74
3.3. (Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноаты природных спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений.....	84
3.4. Длинноцепные и функционально замещенные эфиры 2,3,3-трихлор-2-пропеновой-, 3,4,4-трихлор-2- и -3-бутеновой-, 3,4,4,4-тетрахлор-2-бутеновой и 2,3,4,4-тетрахлор-3-бутеновой кислот.....	90
3.5. 2-Бром-3,4,4-трихлорбут-3-еноаты природных спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений.....	95
Глава 4. Сложные эфиры карборанкарбоновых кислот.....	101
4.1. Сложные эфиры <i>o</i> -карборан- <i>C</i> -карбоновой кислоты и природных терпеновых спиртов, стеренов, фенолов и оксима камфары.....	102
4.2. Сложные эфиры <i>m</i> -карборан- <i>C</i> -карбоновой кислоты и терпенолов, растительных фенолов и оксимов природных карбонильных соединений..	107

4.3. Квантово-химическое моделирование холестериновых эфиров <i>о</i> -, <i>м</i> - и <i>п</i> -карборан- <i>С</i> -карбоновых кислот.....	115
4.4. Синтез эфиров <i>м</i> - <i>С</i> (7)- <i>изо</i> -пропилкарборан- <i>С</i> (1)-карбоновой кислоты, природных терпеновых спиртов и растительных фенолов.....	119
4.5. Синтез функционально-замещенных сложных эфиров <i>м</i> -карборан-1,7-дикарбоновой кислоты.....	126
4.6. Пероксисодержащие сложные эфиры карборанкарбоновых и карборанилуксусных кислот.....	130
4.7. Сложные эфиры <i>о</i> - и <i>м</i> -карборан- <i>С</i> -карбоновых кислот и <i>о</i> - и <i>м</i> - <i>С</i> -карборановых спиртов.....	139
Глава 5. Сложные эфиры оксимов альдегидов и кетонов.....	143
5.1. Синтез сложных эфиров оксима 4-гептанона.....	144
5.2. Синтез сложных эфиров оксима 2-октанона.....	148
5.3. Синтез сложных эфиров оксима цитраля.....	154
5.4. Синтез сложных эфиров оксима циклогексанона.....	159
5.5. Синтез сложных эфиров оксимов циклопентанона и циклогептанона.....	163
5.6. Синтез сложных эфиров оксима ментона.....	172
5.7. Синтез сложных эфиров оксима α -ионона.....	176
5.8. Синтез сложных эфиров оксимов <i>D,L</i> -, <i>D</i> -(+)- и <i>L</i> -(-)-камфары.....	183
5.9. Синтез сложных эфиров оксима анисового альдегида.....	189
5.10. Синтез сложных эфиров оксимов ванилина и ванилаля.....	196
5.11. Синтез сложных эфиров оксима вератрового альдегида.....	200
5.12. Синтез сложных эфиров оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида...	206
5.13. Синтез сложных эфиров оксима жасморанжа.....	210
5.14. Синтез сложных эфиров оксима коричневого альдегида.....	217
5.15. Синтез сложных эфиров оксима ацетофенона.....	222
5.16. Синтез сложных эфиров оксима валерофенона.....	226
5.17. Сложные эфиры оксима ганона.....	231
5.18. Синтез сложных эфиров диоксима 1,1 ¹ -диацетилферроцена.....	233

5.19. Сложные эфиры изоксазол- и изотиазолкарбоновых кислот и оксимов β -изатина, изоксазол- и ферроценсодержащих кетонов и карборановых спиртов.....	236
Глава 6. Примеры использования простых и сложноэфирных ковалентных химических связей для целенаправленного конструирования молекулярных объектов.....	239
6.1. Синтез функционально замещенных 1,3-диоксанов.....	240
6.2. Синтез 2,2 ¹ -арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) и 3,3,6,6-тетраметил-9-арил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1 <i>H</i> -ксантен-1,8(2 <i>H</i>)-дионов.....	250
6.3. Синтез функционально замещенных 2,2 ¹ -арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) и 3,3,6,6-тетраметил-9-арил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1 <i>H</i> -ксантен-1,8(2 <i>H</i>)-дионов.....	264
6.4. Синтез функционально замещенных 2,2 ¹ -арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов).....	279
Глава 7. Простые и сложные эфиры 5-арилизоксазол-3- и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновых кислот.....	284
7.1. Синтез простых и сложных эфиров – производных 5-гидроксиметил-3-алкил(арил)изоксазолов.....	291
7.2. Синтез функционально замещенных изоксазолсодержащих бензальдегидов ванилинового ряда и их азометиннов.....	297
7.3. Синтез производных гидроксibenзальдегидов, содержащих изоксазольный гетероцикл.....	306
7.4. Функционально замещенные сложные эфиры и диэфиры – производные селективно восстановленных бензальдегидов ванилинового ряда.....	322
7.5. Синтез функционально замещенных гидроксипроизводных изоксазолов и изотиазолов.....	337
7.6. Сложные эфиры бензойных, 5-арилизоксазол-3- и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновых кислот.....	354
7.7. Синтез эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и некоторых терпеновых спиртов, стериннов и растительных фенолов.....	384
7.8. Синтез амидов и эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты.....	390
7.9. Азометины – производные стрептоцида, содержащие эфирные и	

сложноэфирные группы.....	399
7.10. Азометины – производные 4-аминофенола.....	416
7.11. Диазометины – производные этилендиамина, содержащие эфирные и сложноэфирные группы.....	430
7.12. Диазометины – производные бензидина, содержащие эфирные и сложноэфирные группы.....	444
7.13. Диазометины – производные <i>транс</i> -4,4 ¹ -диаминостильбена.....	459
7.14. Азометины – производные моноэтаноламина.....	461
7.15. Изоксазолсодержащие 1 <i>H</i> -бензимидазолы.....	473
7.16. Диазометины – производные красителя конго красный.....	478
7.17. Соли азометинкарбоновых кислот.....	481
7.18. Квантово-химическое проектирование эндоэдрических индийсодержащих сложноэфирных производных бакминстерфуллеренов C ₆₀ и C ₇₀ для разработки радионуклидных наноразмерных агентов- истребителей опухолевых новообразований.....	492
Заключение.....	497
Благодарности.....	499
Библиография.....	500
Библиография печатных работ автора.....	532

Введение

Простые эфиры и сложные эфиры карбоновых кислот ROR^1 и RCOOR^1 представляют собой важный класс органических соединений, так как они используются в целом ряде химических реакций и часто встречаются в качестве природных соединений [1, 2]. По существу, все жиры и масла растительного и животного происхождения состоят почти целиком из сложных эфиров глицерина – *триглицеридов*. В этих соединениях глицерин этерифицирован различными длинноцепочечными карбоновыми кислотами: тридекановой, стеариновой, пальмитиновой и др. Сложные эфиры карбоновых кислот входят в состав сивушных масел – побочных продуктов винокуренного производства. Другим важным классом природных веществ, присутствующим в растениях, являются *танины*, которые представляют собой смесь различных эфиров галловой кислоты и глюкозы [3]. Из лишайников были выделены сложные эфиры ароматических карбоновых кислот и фенолов – *депсиды*. Микроорганизмы вырабатывают множество соединений, содержащих сложноэфирные связи, от простых по структуре эфиров до макроциклических лактонов – *макролидов* [4]. К последним относятся такие широко известные антибиотики, как *динактин* и *эритромицин*. К природным растительным эфирам, обладающим инсектицидными свойствами, относятся *пиретрины*, содержащиеся в *Chrysanthemum cinerariaefolium*. К сложным эфирам 4-аминобензойной кислоты принадлежат такие местноанестезирующие препараты, как *анестезин*, *новокаин* и *дикаин* [5]. Широкий ряд сложных эфиров находит применение в качестве душистых веществ и отдушек в парфюмерии и пищевой промышленности [6-9].

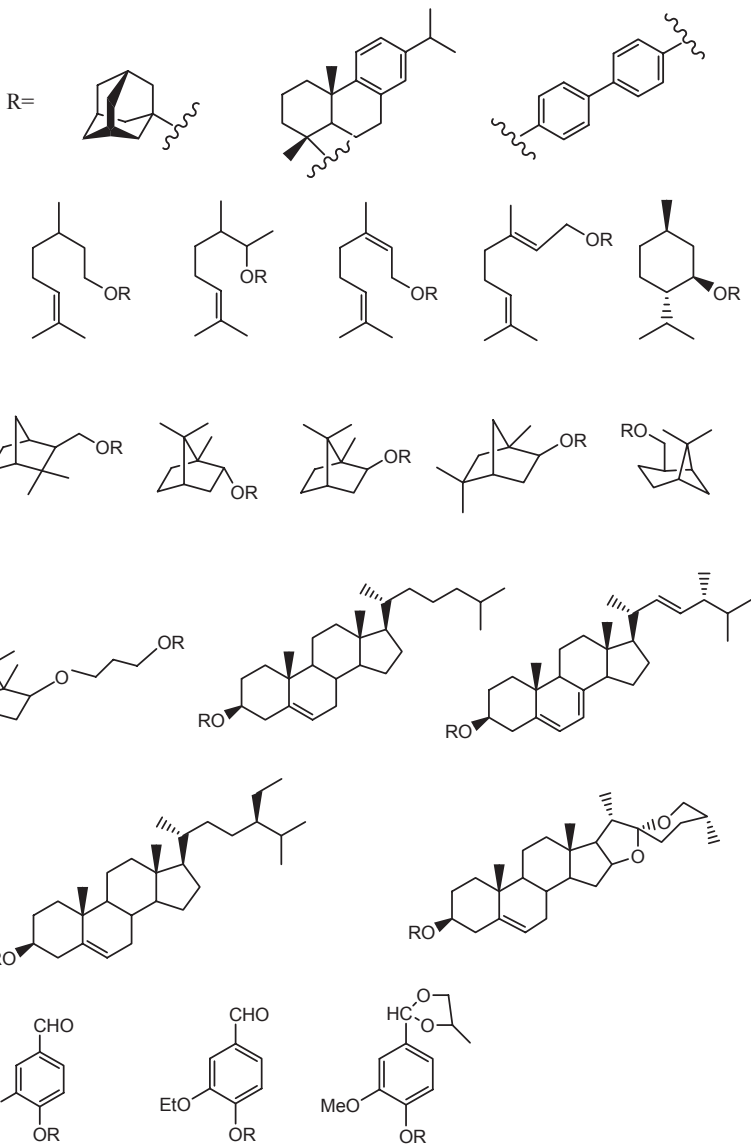
Использование эфирной и сложноэфирной связи в качестве крепежного строительного элемента для монтажа различных функциональных и фармакофорных групп на основе алифатических, циклоалифатических, каркасных полициклических, ароматических, конденсированных ароматических синтонов и фрагментов структур как природного, так и синтетического происхождения, может служить ярким примером молекулярного дизайна. Достаточно высокая химическая устойчивость этих групп к гидролизу, алкоголизу и аммонолизу при нейтральных значениях pH, а также к воздействию биологических сред, позволяет обоснованно считать ее наиболее перспективным и удобным инструментом в области тонкого органического синтеза.

В монографии приведены данные по синтезу, определению строения и конфигурации, свойствам и практическому применению новых функционально замещенных простых эфиров и сложных эфиров ряда карбоновых кислот, спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений, содержащих в своем составе фрагменты как природных соединений, так и их синтетических аналогов, а также фармакофорные органические, пероксидные и элементоорганические группировки.

Химическая модификация природных соединений и их синтетических аналогов реагентами, содержащими фармакофорные группы, относится к важнейшим методам получения новых биологически активных веществ. Одним из перспективных направлений их синтеза является образование эфирной или сложноэфирной группы, позволяющее конструировать вещества, содержащие в молекулах одновременно с фармакофорными фрагментами соответствующих карбоновых кислот структурные элементы длинноцепочечных спиртов, терпенолов, стероинов и растительных фенолов. Следует отметить, что биологическая активность эфиров карбоновых кислот обычно выше активности самих кислот или их солей [10].

Многие производные адамантана обладают широким спектром биологической активности [11]. К ним относятся соединения, проявляющие антивирусную, курареподобную, миорелаксирующую, антихолинэстеразную, психостимулирующую, нейротропную и местноанестезирующую активность [12]. На основе производных адамантана разработаны эффективные лекарственные препараты – *мидантан*, *мемантин*, *глюдантан*, *ремантадин* и *адапромин* [5].

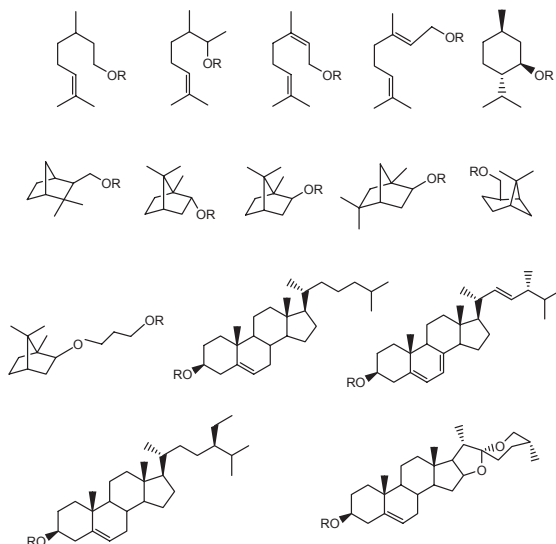
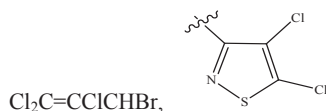
В качестве исходных синтонов для синтеза сложных эфиров был выбран ряд природных гидроксилсодержащих соединений: 1-пентадеканол, цетиловый спирт, терпенолы (цитронеллол, гераниол, линалоол, ментол, терпинеол, борнеол, изоборнеол), стерины (холестерин, β -ситостерин, стигмастерин, эргостерин, ланостерин), диосгенин, салосодин, растительные фенолы (эвгенол, ванилин, ванилаль) и др. Для получения сложных эфиров использовали методику, заключающуюся во взаимодействии соответствующих спиртов и фенолов с хлорангидридами потенциально биоактивных карбоновых кислот (1-адамантанкарбоновой, дегидроабиетиновой и 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот) в присутствии пиридина. Соответствующие сложные эфиры были получены с препаративными выходами 75-90% [13-18].



7

Галогенорганические соединения составляют обширный класс веществ, широко используемых в различных областях химической промышленности, сельского хозяйства и медицины [28]. Хлор- и бромзамещенные алифатические и ароматические карбоновые кислоты обладают комплексом полезных свойств. Так, например, 3,4,4-трихлор-3-бутеновая кислота проявляет высокую гербицидную активность, соли 2,3,4,4-тетрахлор-2-бутеновой кислоты являются активными бактерицидными и гербицидными препаратами [29, 30].

Для синтеза галогенсодержащих сложных эфиров были использованы хлорангидриды следующих карбоновых кислот: 2,3,3-трихлор-2-пропеновой, 3,4,4-трихлор-2-бутеновой, 3,4,4-трихлор-3-бутеновой, 3,4,4,4-тетрахлор-2-бутеновой, 2,3,4,4-тетрахлор-3-бутеновой, 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой. Соответствующие сложные эфиры были получены с препаративными выходами 70-88% [18, 31-37].

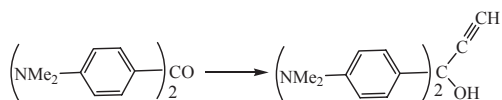
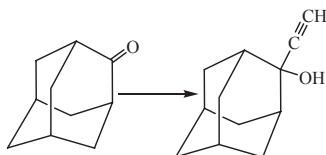
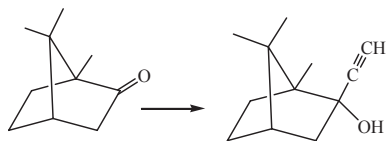
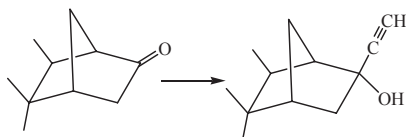
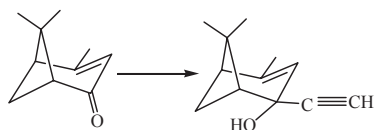
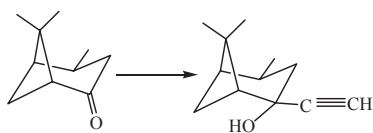
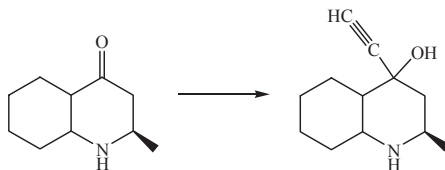
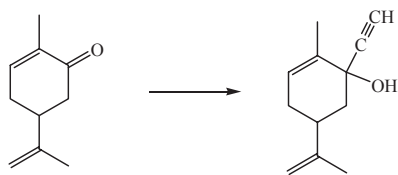


Синтезу и исследованию свойств галогенсодержащих сложных эфиров посвящены работы [25, 38-42].

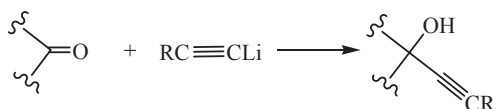
Основной структурной особенностью ацетиленовых углеводородов является присутствие в молекуле тройной связи. Родоначальником этого класса соединений является ацетилен (этин) C_2H_2 . Для описания линейной молекулы ацетилена используют σ -связь, образованную двумя sp -гибридизованными атомами углерода, и набор двух взаимно ортогональных связывающих π -орбиталей, на которых размещаются четыре оставшихся электрона. Суммарная энергия π -связей ацетилена равна ~ 185 кДж/моль, т.е. меньше, чем значение этой величины для этилена (~ 270 кДж/моль) [43].

Ацетиленовые спирты и их производные широко используются в органическом синтезе в качестве синтонов вследствие их высокой реакционной способности. Разработан удобный препаративный метод получения моноацетиленида лития ($HC\equiv CLi$) в лабораторных условиях, заключающийся в медленном прибавлении гексанового раствора бутиллития к охлажденному до $-20^\circ C$ абсолютному эфиру или тетрагидрофурану, через который барботировали сухой ацетилен.

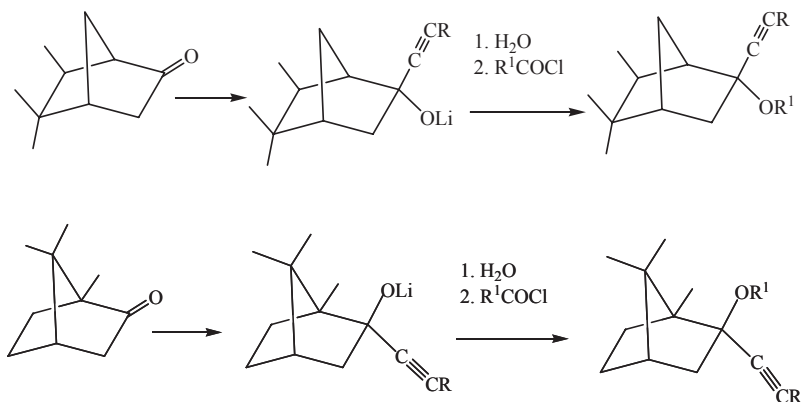
Моноацетиленид лития гладко взаимодействует с $R(-)$ - и $S(+)$ -карвоном, 2е-метил-4-оксо-*транс*-декагидрохинолином, вербаноном и вербеноном, изокамфаноном, камфарой, адамантаноном и 4,4'-бис-диметиламинобензофеноном (кетон Миллера) с образованием соответствующих третичных этинилсодержащих спиртов с выходом 75-90%. Ацетиленовые спирты являются ценными синтонами для получения на их основе сложных эфиров функционально замещенных карбоновых кислот и различных классов биологически активных соединений, аналогов простагландинов и т.д.

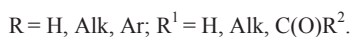
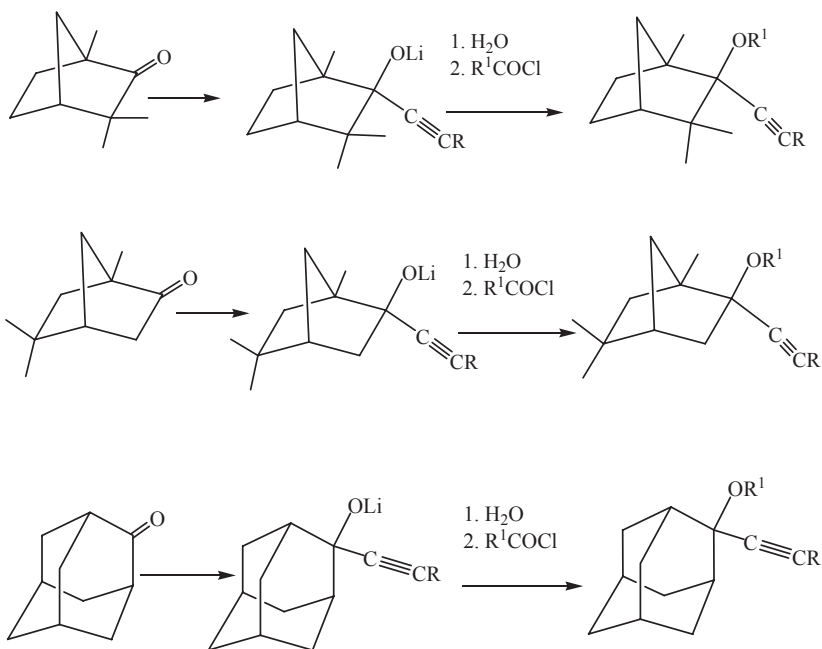


Функционально монозамещенные ацетилениды лития, как и моноацетиленид лития, получали прибавлением гексанового раствора бутиллития к охлажденному до -20°C раствору функционально монозамещенных алкинов в абсолютном эфире, тетрагидрофуране или гексане, и использовали в виде полученных растворов в дальнейших химических реакциях без выделения в чистом виде. Функционально монозамещенные ацетилениды лития взаимодействуют с циклоалифатическими и бициклическими кетонами природного происхождения, адамантаном, ароматическими альдегидами и кетонами, ацетилферроценом с образованием соответствующих вторичных или третичных функционально монозамещенных ацетиленовых спиртов с выходами 78-92%.



Функционально монозамещенные ацетилениды лития взаимодействуют с бициклическими кетонами природного происхождения (изокамфаном, камфарой, фенхоном, изофенхоном) и адамантаном с образованием алкоголятов лития соответствующих спиртов. Алкоголяты лития являются реакционноспособными соединениями, способными легко вступать в дальнейшие химические превращения. При гидролизе водой, алкоголяты лития превращаются в спирты с выходом 75-80%. Алкоголяты лития взаимодействуют с хлорангидридами карбоновых кислот, давая соответствующие ацетиленсодержащие сложные эфиры [14, 16, 20, 23, 33, 44, 45].

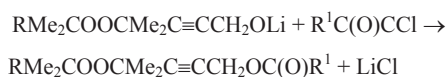




Было установлено, что присоединение функционально монозамещенных ацетиленидов лития к бициклическим кетонам природного происхождения протекает стереоспецифично. Методом квантово-химических расчетов и рентгеноструктурного анализа установлена абсолютная конфигурация синтезированных соединений [23].

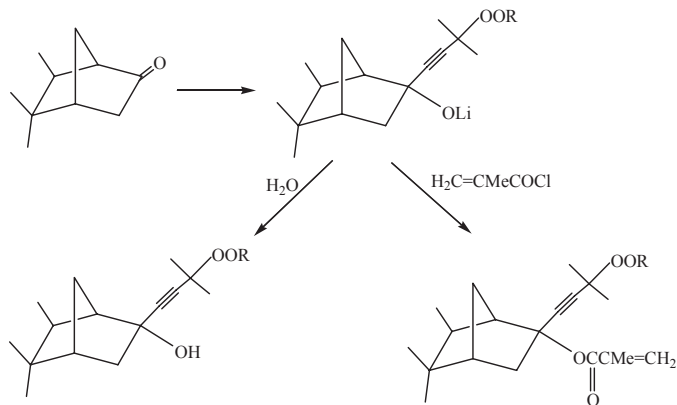
Синтезу и исследованию свойств ацетиленсодержащих сложных эфиров посвящены работы [46-52].

Пероксиалкоголяты лития, образующиеся в качестве промежуточных продуктов при синтезе пероксиспиртов, являются реакционноспособными соединениями. С использованием пероксиалкоголятов лития, синтезирован ряд производных первичных пероксиспиртов - сложных эфиров и метилкарбонатов [53].



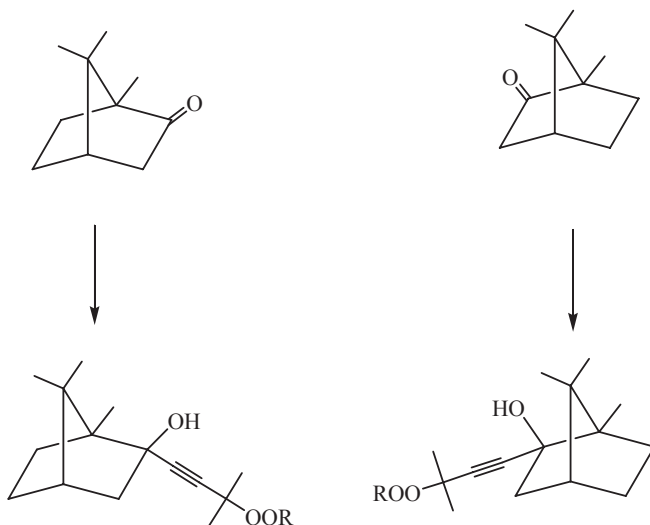
Пероксиацетилениды лития по аналогичной схеме реагируют и с замещенными ароматическими альдегидами с образованием вторичных ароматических пероксиспиртов, а из промежуточно образовавшихся пероксиалкоголятов лития были синтезированы ацетаты ацетиленовых пероксисодержащих замещенных ароматических спиртов [54, 55]. По аналогичной методике были получены пероксисодержащие ацетиленовые вторичные спирты и их сложные эфиры на основе *Z*-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя и *Z*-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналя [25, 26, 38]. Третичные ацетиленовые пероксиалкоголяты лития, аналогично первичным и вторичным пероксиалкоголятам, также являются реакционноспособными соединениями, легко взаимодействующими с хлорангидридами карбоновых кислот с образованием пероксисодержащих сложных эфиров [22, 24, 56-63].

Взаимодействие пероксиацетиленидов лития с кетонами распространено также и на кетоны природного происхождения. В частности, реакцией пероксиацетиленидов лития с 5,5,6-*экзо*-триметилбикакло[2.2.1]гептан-2-оном (изокамфаном) были получены третичные бициклические пероксисодержащие спирты [64, 65].



Образующиеся на промежуточной стадии алкоголяты лития реагируют с хлорангидридом метакриловой кислоты с образованием пероксисодержащих сложных эфиров.

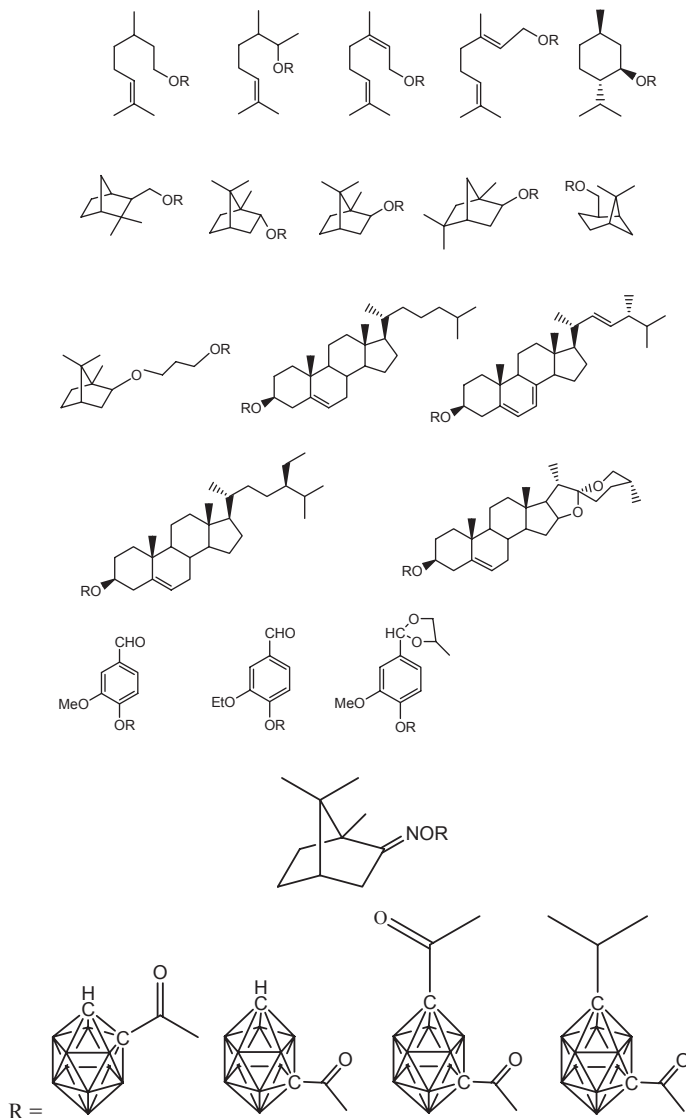
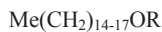
Аналогично, реакцией пероксиацетиленидов лития с *1S,4S*-(-) и *1R,4R*-(+)-камфарой, были синтезированы оптически активные пероксисодержащие спирты и их сложные эфиры [66-68].



Взаимодействием пероксиацетиленидов лития с *(-)-R*-карвоном, *l*-ментоном, вербаном и вербеном, терпеновыми и стероидными альдегидами и кетонами синтезирован широкий ряд ацетиленовых пероксисодержащих спиртов, простых и сложных эфиров, содержащих в своем составе фрагменты природных соединений [69-72]. Методом квантово-химических расчетов и данных термогравиметрического анализа было установлено, что пероксисодержащие сложные эфиры являются более устойчивыми соединениями, чем исходные спирты [21]. Синтезу и исследованию свойств пероксисодержащих ацетиленовых сложных эфиров посвящены работы [16, 33, 73-78].

Открытие нового класса полиэдрических борорганических соединений, содержащих в вершинах полиэдра атомы углерода и бора, и получивших общее название карборанов, явилось знаковым событием в развитии элементоорганической химии. Основные свойства карборанов – высокая стабильность, гидрофобность, трехмерная ароматичность, большой синтетический потенциал определяют то обстоятельство, что карбораны продолжают оставаться одним из наиболее привлекательных и интригующих классов элементоорганических соединений [79-83]. Ряд производных карборанов представляет интерес для фармакокинетических исследований в области борнейтронозахватной терапии опухолевых заболеваний и радионуклидной диагностики [84, 85].

Для синтеза карборансодержащих сложных эфиров были использованы хлорангидриды следующих кислот: *o*- и *m*-карборан-*C*-карбоновых кислот, *m*-карборан-*C*(1), *C*(7)-дикарбоновой кислоты и *m*-*C*(7)-изопропилкарборан-*C*(1)-карбоновой кислоты. Соответствующие сложные эфиры были получены с препаративными выходами 72-88% [13, 18, 40, 86-92].



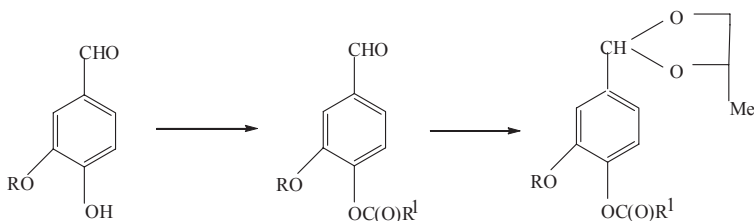
Синтезу и исследованию свойств карборансодержащих сложных эфиров, кроме того, содержащих еще и пероксидные группы, посвящены работы [93-95], карборансодержащим сложным эфирам азометинов – [96-100].

Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) и его гомолог – ванилаль (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид) находят широкое применение в пищевой и парфюмерной промышленности [6, 101, 102]. Ванилин и его производные также могут быть использованы в качестве доступных синтонов для получения биологически активных соединений [5, 103, 104].

Для получения сложных эфиров ванилина и ваниляля использовали две методики:

а) синтез сложных эфиров по реакции Шоттен-Баумана (взаимодействием щелочного водного раствора ванилина или ваниляля с ангидридами карбоновых кислот: уксусной, пропионовой, масляной и изомасляной);

б) взаимодействие ванилина и ваниляля с хлорангидридами алифатических, циклоалифатических и ароматических карбоновых кислот в присутствии пиридина. Соответствующие сложные эфиры были получены с препаративными выходами 70-93% [105-111].



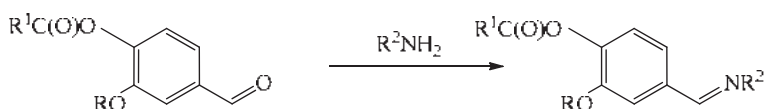
$R = \text{MeO}$ и EtO ; $R^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Me}_2\text{CH}, \text{Bu}, \text{Me}_2\text{CHCH}_2, \text{Me}(\text{CH}_2)_{3-16}, \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me}), \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{- или } 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 3\text{- или } 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 3,5\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_3, \text{MeO}, \text{EtO}$ и др.

Сложные эфиры ванилина и ваниляля – производные алифатических карбоновых кислот обладают ярко выраженным ванильным ароматом с различными интенсивными оттенками и представляют интерес в качестве компонентов пищевых ароматизаторов для популярных шоколадных, карамельных и молочно-сливочных направлений ароматов [105]. Циклические ацетали с 1,2-пропиленгликолем, полученные из сложных эфиров ванилина и ваниляля, также представляют интерес в качестве ароматизаторов и отдушек.

Сложные эфиры ванилина и ваниляля являются удобными и доступными синтонами для получения содержащих сложноэфирные группы азометинов,

бензо[*a*]акридинов, тиосемикарбазидов, 2-(3-алкокси-4-ацилоксифенил)-2,3-дигидро-1*H*-бензимидазолов и 2-(3-алкокси-4-ацилоксифенил)-1*H*-бензимидазолов [103, 104, 112, 113].

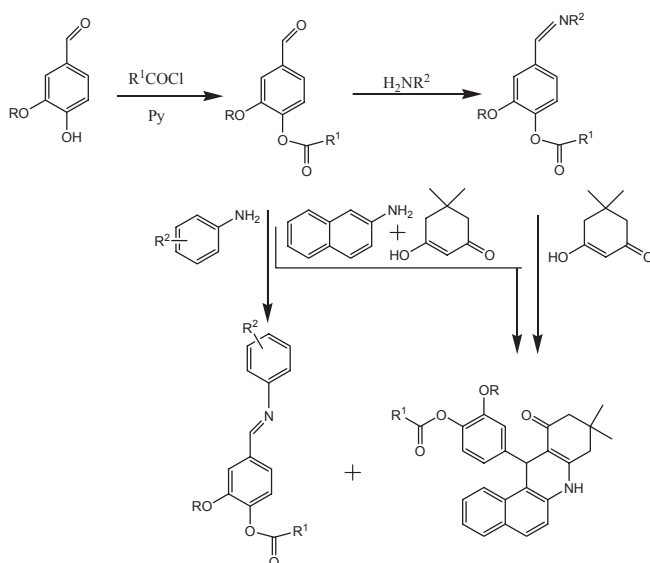
На основе сложных эфиров ванилина и ваниля был разработан удобный препаративный метод синтеза азометинов (оснований Шиффа). Конденсацией сложных эфиров ванилина и ваниля с алифатическими, циклоалифатическими, адамантан- и карборансодержащими, ароматическими аминами синтезированы азометины, содержащие сложноэфирные группы с выходом 80-92% [27, 39, 96-100, 103, 104, 114-137].



Синтезированные азометины представляют интерес для изучения их противоопухолевой активности, пленкообразующих, термо- и светочувствительных свойств, для получения на их основе нанопленок и наноматериалов [103, 104]. Содержащие сложноэфирные группы азометины являются исходными соединениями или интермедиатами при синтезе аналогов алкалоидов бензо[*a*]акридинового ряда.

Успешно развиваются исследования по разработке методов получения полиядерных азаароматических соединений на основе реакции каталитической конденсации азометинов, содержащих сложноэфирные группы, с СН-кислотами. Изучено катализируемое кислотой взаимодействие азометинов ряда 2-нафтил- и 6-хинолиламина с алифатическими, жирноароматическими кетонами, метилкетонами гетероциклического ряда — ацетилпиридином, ацетилхинолином, ацетилкумароном. В результате синтезированы новые производные аза- и диазафенантрена — бензо[*f*]хинолины, бензо[*a*]фенантридины, 4,7-фенантролины, содержащие алкильные, ароматические, гетероароматические заместители, аннелированные карбоциклы [104, 109-111, 122, 124-126, 130, 138-140]. Процесс синтеза гетероциклических соединений является многостадийным. На первой стадии реакции происходит присоединение СН-кислоты к связи C=N азометина. Продукты такого присоединения — нециклические аминокетоны были выделены при проведении конденсации некоторых азометинов с ацетофеноном. В этой реакции были выделены также побочные продукты — α,β -непредельные кетоны,

или аналоги халкона, образующиеся либо в результате гидраминного расщепления промежуточных аминокетонов, либо за счет частичного гидролиза азометинов (более всего характерного для нитрозамещенных азометинов ряда 6-хинолиламина) и последующего взаимодействия ацетофенона с выделяющимися ароматическими альдегидами. Второй тип побочных продуктов реакции — вторичные амины (R-бензил-2-нафтил- и R-бензил-6-хинолиламины), которые образуются в результате восстановления исходных азометинов водородом, выделяющимся при ароматизации азафенантренового цикла.



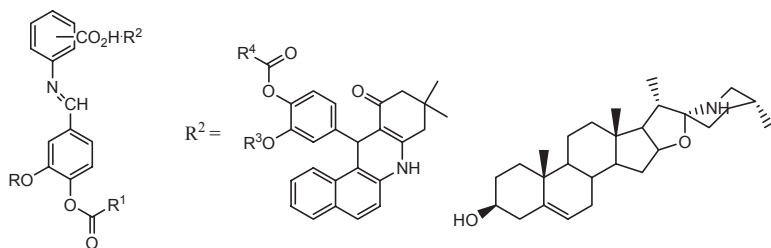
Следует отметить, что введение простых и сложноэфирных групп в молекулы конденсированных ароматических гетероциклических систем позволяет увеличить их растворимость в обычных органических растворителях.

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.

Именно наличием водородной связи, связывающей относительно слабые кислоты и основания, образующие аминовые соли органических кислот и координационным взаимодействием этих соединений с

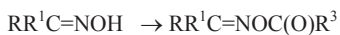
молекулами воды, объясняется резкое отличие биологической активности солей от активности составляющих их компонентов [141].

Разработан метод препаративного синтеза солей азометинкарбоновых кислот и некоторых гетероциклических аминов, относящихся к ряду алкалоидов группы лупинина, аналогов акридонна и алкалоида соласодина. Следует отметить, что исходные азометинкарбоновые кислоты и гетероциклические амины группы акридонна являются соединениями, синтезированными на основе сложных эфиров ванилина и ванилаля. Подобраны оптимальные условия для получения ранее не описанных аминовых солей 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 аминовых солей составил 93-95% [42, 103, 104, 122, 130, 143-147].



Аминовые и фосфиновые соли органических и элементоорганических карбоновых кислот, а также элементсодержащих кислот проявляют высокую биологическую активность. У ряда солей была выявлена противоопухолевая и антимикробная активность. Аминовые и трифенилфосфиновые пероксисодержащие соли могут служить источниками свободных радикалов при их термораспаде и использоваться в качестве инициаторов полимеризации и промоторов адгезии.

Оксимы некоторых альдегидов и кетонов могут служить удобными и легкодоступными синтонами для получения на их основе душистых и ароматических веществ, а также биологически активных соединений [6-9]. Выходы сложных эфиров оксимов ментона, камфары, жасморанжа, цитралы, коричневого, вератрового и анисового альдегидов, ванилина и ванилаля составили 80-91% [148-154].



$R = CH_3, C_2H_5, CH_3(CH_2)_2, (CH_3)_2CH, CH_3(CH_2)_3, (CH_3)_2CHCH_2, (CH_3)_3C, CH_3(CH_2)_4, CH_3(CH_2)_5, CH_3(CH_2)_6, CH_3(CH_2)_7, CH_3(CH_2)_8, \text{цикло-}C_6H_{11}, 1\text{-Ad}, C_6H_5, CH_3O, C_2H_5O$ и др.

Было установлено, что именно наличие в молекулах душистых веществ, полученных на основе оксимов ментона, камфары, жасморанжа, цитраля, коричневого, вератрового и анисового альдегидов, ванилина и ваниляля – метильных, метоксильных, этоксильных, диметильных и изопропильных групп – обеспечивает взаимодействие с обонятельными и вкусовыми рецепторами и приводит к возникновению ощущения запаха или вкуса [148-154]. Полученные для сравнения сложные эфиры оксимов циклопентанона, циклогексанона и циклогептанона, аналогичные сложным эфирам оксима ментона, перспективными ароматами или вкусом не обладали [155].

Результаты разработки линкерных технологий введения с помощью простой и сложноэфирной связей различных функциональных групп позволяют получать широкий ряд химических соединений – от душистых веществ до биологически активных препаратов широкого спектра действия. Результаты этих исследований, полученных за период 2002-2013 гг. были обобщены в ряде ранее опубликованных тематических обзорных статей и монографий [52, 44, 103, 104, 156-172]. В данной книге представлены, в основном, новые данные, не вошедшие в более ранние работы [103, 165-172] и представляющие интерес для широкого круга специалистов и просто читателей, интересующихся современными проблемами органической химии, парфюмерии, биологии, биохимии и медицины [173].

Глава 1.

Простые и сложные эфиры растительных фенолов в качестве ароматизаторов и душистых соединений

Изучение зависимости и направления получаемых оттенков и ароматов при производстве безопасных и экологически безвредных душистых веществ и ароматизаторов от структуры используемых при их получении фрагментов и вводимых в них функциональных групп является перспективным направлением развития современной парфюмерной и пищевой химии [6-9, 101, 102, 174-179].

Интенсивное развитие тонкого органического синтеза, химической технологии и методов физико-химического анализа, например, ПМР-, ЯМР ^{13}C - и хромато-масс-спектрологии высокого разрешения [180], особенно в приложении к исследованиям состава эфирных масел, внесло существенный вклад в практику производства душистых веществ, пригодных для использования в парфюмерии и при создании отдушек для моющих средств, косметических изделий, товаров бытовой химии и медицинских препаратов для наружного применения. К настоящему времени в распоряжении парфюмеров и технологов парфюмерно-косметических производств имеется около 10 тысяч душистых соединений с установленной химической структурой. Однако, изучение каталогов основных брендовых фирм-изготовителей душистых соединений [6, 175] показывает, что практически производится не более 4 тысяч такого рода соединений. Повидимому, это связано с причинами экономического или экологического характера. А некоторые душистые компоненты хотя и изготавливаются, но используются только в композициях и отдушках конкретных парфюмерных фирм, защищены соответствующими патентами и поэтому недоступны для широкого применения. Одним из путей ресурсосберегающего и экспорториентированного продвижения брендовой продукции парфюмерной, пищевой, кондитерской, ликеро-водочной промышленности, товаров косметического и медицинского назначения на внутренние и внешние рынки сбыта, повышения ее конкурентоспособности и привлекательности для потребителей является разработка и применение новых дешевых и безопасных ароматизаторов, душистых веществ и отдушек на основе доступных синтетических продуктов и продукции лесохимии, получаемых из возобновляемого растительного сырья [161, 181-193].

1.1. Моно- и диалкоксибензальдегиды – синтез и анализ запахов

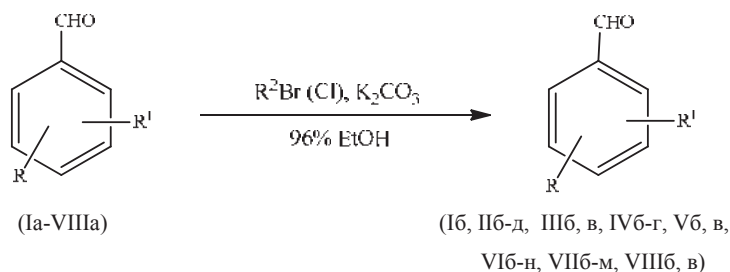
Гидроксibenзальдегиды ванилинового ряда широко используются в пищевой и парфюмерной промышленности в качестве душистых веществ и отдушек [101, 105, 163, 164]. Сам ванилин, легко получаемый как из растительного сырья, так и отходов целлюлозно-бумажной промышленности (лигнина или сульфоглинина) [168, 169, 193, 194], а также его гомологи и аналоги: ванилаль, изованилин, ортованилин, 4-гидроксibenзальдегид и другие альдегидофенолы [195-204], благодаря присутствию в их молекулах гидроксильной и альдегидной групп, могут служить удобными и доступными исходными соединениями (или синтонами) для синтеза на их основе целого ряда новых химических веществ, обладающих комплексом ценных и полезных свойств [105, 163, 164, 168, 169, 193, 194].

Является актуальной разработка удобного и масштабируемого технологического метода получения моно- и диалкоксибензальдегидов (Iб, IIб-д, IIIб, в, IVб-г, Vб, в, VIб-н, VIIб-м, VIIIб, в) с целью их дальнейшего использования в качестве душистых соединений и исходных веществ для дальнейших химических модификаций и превращений [163, 164, 168, 169, 193, 194]. В качестве исходных альдегидофенолов были использованы салициловый альдегид (2-гидроксibenзальдегид) (Iа), 4-гидроксibenзальдегид (Iб), ортованилин (2-гидрокси-3-метоксibenзальдегид) (IIIа), β -резорциловый альдегид (2,4-дигидроксibenзальдегид) (IVа), изованилин (3-гидрокси-4-метоксibenзальдегид) (Va), ванилин (4-гидрокси-3-метоксibenзальдегид) (VIа), ванилаль (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид) (VIIа), протокатеховый альдегид (3,4-дигидроксibenзальдегид) (VIIIа) [19, 205].

Целевые моно- (Iб, IIб-д) и диалкоксибензальдегиды (IIIб, в, IVб-г, Vб, в, VIб-н, VIIб-м, VIIIб, в) получали по реакции Вильямсона [206], специально модифицированной для достижения высокой степени конверсии исходных гидроксibenзальдегидов (Iа-VIIIа) и чистоты образующихся соединений. Синтез проводили кипячением смеси исходных гидрокси- или дигидроксibenзальдегидов (Iа-VIIIа), соответствующих бромалкилов, бромциклоалкилов или бензилхлорида, безводного карбоната калия в среде 96%-ного этанола в течение 10-12 ч. Для предотвращения окисления альдегидной группы в карбоксильную в процессе проведения синтеза, применяли барботирование через кипящую реакционную смесь слабого тока азота. Дополнительную очистку полученных моно- (Iб, IIб-д) и

диалкоксибензальдегидов (IIIб, в, IVб-г, Vб, в, VIб-н, VIIб-м, VIIIб, в) проводили низкотемпературной кристаллизацией из смеси бензола и гексана, или колоночной хроматографией на оксиде алюминия (II степени активности по Брокману, нейтральный), элюент – бензол [207].

Выход синтезированных по данному методу моно- и диалкоксибензальдегидов (Iб, IIб-д, IIIб, в, IVб-г, Vб, в, VIб-н, VIIб-м, VIIIб, в) составлял 66-89%. Попытки использования вместо бромалкилов или бромциклоалкилов (R^2Br) соответствующих хлоралкилов или хлорциклоалкилов (R^2Cl), за исключением бензилхлорида, оказались безуспешными и не приводили к образованию моно- или диалкоксибензальдегидов.



$R = H$, $2-R^1 = OH$ (Ia), *n*-BuO (Iб); $R = H$, $4-R^1 = OH$ (IIa), *n*-BuO (IIб), $O(CH_2)_{14}Me$ (IIв), *цикло*- $C_6H_{11}O$ (IIг), $OCH_2C_6H_5$ (IIд); $3-R = OMe$, $2-R^1 = OH$ (IIIa), *n*-BuO (IIIб), $OCH_2C_6H_5$ (IIIв); $2-R = 4-R^1 = OH$ (IVa), *n*-BuO (IVб), $OCH_2C_6H_5$ (IVв); $4-R = OMe$, $3-R^1 = OH$ (Va), *n*-BuO (Vб), $OCH_2C_6H_5$ (Vв); $3-R = OMe$, $4-R^1 = OH$ (VIa), EtO (VIб), $OCHMe_2$ (VIв), *n*-BuO (VIг), OCH_2CHMe_2 (VIд), $O(CH_2)_2CHMe_2$ (VIе), $O(CH_2)_5Me$ (VIж), $O(CH_2)_7Me$ (VIз), $O(CH_2)_{14}Me$ (VIи), $OCH_2C\equiv CH$ (VIк), *цикло*- $C_6H_{11}O$ (VIл), *цикло*- $C_7H_{13}O$ (VIм), $OCH_2C_6H_5$ (VIн); $3-R = OEt$, $4-R^1 = OH$ (VIIa), EtO (VIIб), $OCHMe_2$ (VIIв), *n*-BuO (VIIг), OCH_2CHMe_2 (VIIд), $O(CH_2)_2CHMe_2$ (VIIе), $O(CH_2)_5Me$ (VIIж), $O(CH_2)_7Me$ (VIIз), $O(CH_2)_{14}Me$ (VIIи), *цикло*- $C_6H_{11}O$ (VIIк), *цикло*- $C_7H_{13}O$ (VIIл), $OCH_2C_6H_5$ (VIIм); $3-R = 4-R^1 = OH$ (VIIIa), *n*-BuO (VIIIб), $OCH_2C_6H_5$ (VIIIв).

Состав и строение синтезированных соединений (Iб, IIб-д, IIIб, в, IVб-г, Vб, в, VIб-н, VIIб-м, VIIIб, в) доказано данными спектров ИК и ЯМР 1H , данными элементного анализа и хромато-масс-спектрометрии. Полученные соединения (IVб-г, Vб, в, VIб-н, VIIб-м, VIIIб, в) обладают интенсивными ароматами фруктово-ягодной или цветочной направленности и являются перспективными

субстратами для использования их в качестве ароматизаторов, душистых веществ и отдушек в пищевой и парфюмерной промышленности, а также могут служить доступными исходными соединениями для создания на их основе новых биологически активных веществ и разработки лекарственных препаратов медицинского или сельскохозяйственного назначения [181-193].

Органолептическая оценка ароматов некоторых из синтезированных моно- и диалкоксибензальдегидов была 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). Моно- и диалкоксибензальдегиды обладают перспективными ароматами для использования их в парфюмерной промышленности (Таблица 1).

Таблица 1.

Данные органолептической оценки ароматов некоторых моно- и диалкоксибензальдегидов.

№	Интенсивность запаха	Характер аромата
Iб	очень сильный	Древесно-озоновый, ноты аниса, водорослей, кожи, дыма
IIд	слабый	Цветочный, ноты розы и лилии
IVв	средний	Ванильно-анисовый с нотой шоколада
Vв	слабый	Цветочный, яркая нота розы с ванильным оттенком
VIб	средний	Ванильно-древесный с приятными нотами кумина и тмина
VIв	средний	Ванильно-сливочный с древесной нотой
VIг	сильный	Ванильно-древесный, пудровый, с выраженной модной металлической нотой
VIд	средний	Ванильно-древесный с земляным оттенком
VIе	средний	Ванильно-гвоздичный, нота шоколада, оттенок гваякола
VIж	слабый	Пряно-гвоздичный, грибной оттенок
VIз	слабый	Ванильный, сладкий
VIк	средний	Древесно-куминовый со сладкой нотой ванили
VIм	очень сильный	Модные ароматы кожи, дерева с пряным дымным оттенком
VIн	слабый	Цветочно-ванильный с нотами лилии и белой сирени
VIIб	слабый	Ванильный, древесно-пудровый
VIIв	средний	Цветочно-ванильный с гвоздичной нотой
VIIг	слабый	Ванильно-тминный
VIIд	сильный	Ванильно-сливочный с шоколадно-пудровой нотой
VIIе	сильный	Древесно-ванильный с выраженной нотой сладкой кожи
VIIж	сильный	Ванильный с выраженной нотой гелиотропа
VIIз	сильный	Озоново-цветочный, ноты настурции, цикламена, розы, аниса
VIIл	сильный	Сладкий, древесно-кожаный, оттенок березового дегтя
VIIм	средний	Сладкий, древесно-анисовый, цветочные ноты сирени, лилии, гелиотропа
VIIб	слабый	Ванильно-цветочный, ноты гелиотропа и сирени
VIIIв	слабый	Цветочно-древесный с мускусной нотой

Исходные альдегидофенолы (Ia-VIIIa) были использованы после предварительной очистки перегонкой или перекристаллизацией и имели физико-химические константы, соответствовавшие литературным данным [208].

Моно- (Iб, IIб-д) и диалкоксибензальдегиды (IIIб, в, IVб-г, Vб, в, VIб-н, VIIб-м, VIIIб, в). Смесь 0.1 моль гидрокси- (Ia-IIIa, Va-VIIa) или 0.05 моль дигидроксibenзальдегида (IVa, VIIIa), 0.11 моль соответствующего бромалкила, бромциклоалкила или бензилхлорида и 0.11 моль безводного карбоната калия кипятили с обратным холодильником в среде 96%-ного этанола (200-250 мл) в течение 10-12 ч. Через кипящую реакционную смесь применяли барботирование слабого тока азота. После охлаждения, реакционную смесь разбавляли 500 мл 10%-ного водного раствора хлорида натрия. Выпавшие из реакционной смеси в виде осадков кристаллические целевые продукты (IIв, д, IIIв, IVб, г, Vб, в, VIг, ж-к, н, VIIг, ж-и, м) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали водой (2-3 л), сушили при пониженном давлении (50-100 мм рт. ст. над осушителем $MgSO_4$ или Na_2SO_4). Жидкие продукты (Iб, IIб, г, IIIб, IVв, VIв-е, л, м, VIIб, в, д, е, к, л) экстрагировали хлористым метилом (3 x 150 мл), растворитель удаляли, остатки вакуумировали. Дополнительную очистку полученных моно- (Iб, IIб-д) и диалкоксибензальдегидов (IIIб, в, IVб-г, Vб, в, VIб-н, VIIб-м, VIIIб, в) проводили низкотемпературной кристаллизацией из смеси бензола и гексана, или колоночной хроматографией на оксиде алюминия (II степени активности по Брокману, нейтральный), элюент – бензол.

2-н-Бутоксибензальдегид (Iб). Выход 89%, d_{20}^{20} 0.9846, n_D^{20} 1.5360. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3104, 3070, 3040, 3015 (CH_{Ar}); 2959, 2935, 2873 (CH_{Alk}); 2755 (CH_{CHO}); 1674, 1665, 1646 ($C=O$); 1620, 1599, 1582, 1386 (Ar); 1487, 1459 (CH_2); 1286, 1243, 1189, 1161, 1102, 1006, 972 ($C-O$); 883, 831, 758, 721 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.98 т (3H, Me), 1.25-2.05 м [4H, $(CH_2)_2$], 4.06 т (2H, CH_2O), 6.75-7.95 м (4H, C_6H_4), 10.51 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 178 $[M]^+$. Найдено, %: C 74.38; H 8.10. $C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено, %: C 74.13; H 7.92. M 178.23.

4-н-Бутоксибензальдегид (IIб). Выход 87%, d_{20}^{20} 0.9961, n_D^{20} 1.5405. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3070, 3065, 3013 (CH_{Ar}); 2959, 2936, 2873, 2828 (CH_{Alk}); 2736 (CH_{CHO}); 1695 ($C=O$); 1602, 1577, 1510, 1394 (Ar); 1468, 1428 (CH_2); 1313, 1258, 1216, 1160, 1110, 1005, 970 ($C-O$); 833 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.96 т (3H, Me), 1.25-2.04 м [4H, $(CH_2)_2$], 4.01 т (2H, CH_2O), 6.75-7.95 м (4H, C_6H_4), 9.85 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 178 $[M]^+$. Найдено, %: C 74.33; H 8.13. $C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено, %: C 74.13; H 7.92. M 178.23.

4-и-Пентадеканоксибензальдегид (Пв). Выход 89%, т. пл. 45-46°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3035, 3015 (CH_{Ar}); 2954, 2916, 2849, 2810 (CH_{Alk}); 2739 (CH_{CHO}); 1688 (C=O); 1606, 1580, 1510, 1403 (Ar); 1470, 1430 (CH_2); 1318, 1268, 1218, 1164, 1109, 1011, 972 (C-O); 859, 831, 718 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.89 т (3H, Me), 1.26 уш. с [24H, $(\text{CH}_2)_{12}$], 1.95 т (2H, CH_2), 4.14 т (2H, CH_2O), 6.72-7.98 м (4H, C_6H_4), 9.84 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 332 $[M]^+$. Найдено, %: C 79.94; H 10.15. $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 79.46; H 10.91. M 332.52.

4-Циклогексилоксибензальдегид (Пг). Выход 66%, d_{20}^{20} 1.1012, n_D^{20} 1.5610. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3073, 3026 (CH_{Ar}); 2936, 2858 (CH_{Alk}); 2735 (CH_{CHO}); 1689 (C=O); 1600, 1574, 1507 (Ar); 1449, 1429 (CH_2); 1309, 1258, 1217, 1160, 1110, 1043, 1020, 967 (C-O); 860, 834 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.10-2.30 м [10H, $(\text{CH}_2)_5$], 4.37 уш. с (1H, CH), 6.72-7.95 м (4H, C_6H_4), 9.86 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 204 $[M]^+$. Найдено, %: C 76.80; H 8.07. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 76.44; H 7.90. M 204.26.

4-Бензилоксибензальдегид (Пд). Выход 83%, т. пл. 74-75°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3080, 3055, 3036, 3008 (CH_{Ar}); 2940, 2829, 2803 (CH_{Alk}); 2745 (CH_{CHO}); 1687 (C=O); 1601, 1575, 1509, 1425, 1394 (Ar); 1462, 1452 (CH_2); 1330, 1301, 1261, 1214, 1165, 1110, 1018 (C-O); 867, 832, 735, 696 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.15 с (2H, CH_2O), 7.07-7.85 м (9H, C_6H_4 и C_6H_5), 9.89 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 212 $[M]^+$. Найдено, %: C 79.48; H 5.93. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 79.22; H 5.70. M 212.24.

2-и-Бутокси-3-метоксибензальдегид (Пбб). Выход 80%, d_{20}^{20} 0.9451, n_D^{20} 1.5235. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3070, 3005 (CH_{Ar}); 2959, 2936, 2871, 2841 (CH_{Alk}); 2736 (CH_{CHO}); 1692 (C=O); 1594, 1584, 1483, 1378 (Ar); 1456, 1442 (CH_2); 1312, 1265, 1249, 1185, 1067, 1022 (C-O); 785, 764 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.96 т (3H, Me), 1.25-1.98 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.87 с (3H, MeO), 4.12 т (2H, CH_2O), 6.90-6.55 м (3H, C_6H_3), 10.45 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 208 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.45; H 7.81. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.21; H 7.74. M 208.25.

2-Бензилокси-3-метоксибензальдегид (Пбв). Выход 74%, т. пл. 33-34°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3061, 3030, 3007 (CH_{Ar}); 2967, 2940, 2899, 2878, 2840 (CH_{Alk}); 2776, 2746 (CH_{CHO}); 1694 (C=O); 1594, 1584, 1480, 1390, 1367 (Ar); 1455, 1439 (CH_2); 1307, 1267, 1247, 1190, 1081, 1062, 968 (C-O); 919, 908, 858, 780, 765, 753, 698 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.94 с (3H, MeO), 5.20 с (2H, CH_2), 7.10-7.45 м (8H, C_6H_3 и C_6H_5), 10.27 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 242 $[M]^+$. Найдено, %: C 74.66; H 5.99. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.36; H 5.82. M 242.27.

2,4-Диэтоксibenзальдегид (IVб). Выход 85%, т. пл. 70-71°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3075, 3040 (CH_{Ar}); 2981, 2950, 2931, 2902, 2859 (CH_{Alk}); 2773 (CH_{CHO}); 1672 (C=O); 1606, 1590, 1570, 1498, 1402 (Ar); 1470, 1760, 1452, 1442 (CH_2); 1328, 1262, 1230. ^1H , δ , м.д.: 1.30-1.57 м (6H, 2Me), 4.88-4.30 м (4H, 2 CH_2), 6.25-7.85 м (3H, C_6H_3), 10.30 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 194 $[M]^+$. Найдено, %: C 68.43; H 7.34. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.02; H 7.27. M 194.23.

2,4-Ди-*n*-бутоксibenзальдегид (IVв). Выход 81%, d_{20}^{20} 1.0488, n_D^{20} 1.5280. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3093, 3070, 3035 (CH_{Ar}); 2959, 2935, 2873 (CH_{Alk}); 2761 (CH_{CHO}); 1679, 1630 (C=O); 1601, 1576, 1505, 1390 (Ar); 1467, 1436 (CH_2); 1334, 1293, 1261, 1224, 1187, 1115, 1067, 1010, 987 (C-O); 817, 805, 760 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.97 т (6H, 2Me), 1.15-2.10 м [8H, 2(CH_2) $_2$], 3.80-4.30 м (4H, 2 CH_2O), 6.27-7.88 м (3H, C_6H_3), 10.31 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 250 $[M]^+$. Найдено, %: C 72.29; H 9.03. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.97; H 8.86. M 250.33.

2,4-Дибензилоксibenзальдегид (IVг). Выход 75%, т. пл. 85-86°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3065, 3034 (CH_{Ar}); 2964, 2925, 2870, 2847 (CH_{Alk}); 2764 (CH_{CHO}); 1670 (C=O); 1607, 1578, 1501, 1436, 1369 (Ar); 1460 (CH_2); 1331, 1260, 1218, 1185, 1100, 1016 (C-O); 833, 818, 740, 731, 698, 674 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.12 с и 5.15 с (4H, 2 CH_2O), 6.50-7.95 м (13H, 2 C_6H_5 и C_6H_3), 10.42 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 318 $[M]^+$. Найдено, %: C 79.61; H 5.92. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 79.22; H 5.70. M 318.37.

3-*n*-Бутоксi-4-метоксibenзальдегид (Vб). Выход 83%, т. пл. 38-39°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3011 (CH_{Ar}); 2959, 2935, 2872, 2841 (CH_{Alk}); 2766 (CH_{CHO}); 1687 (C=O); 1587, 1512, 1394 (Ar); 1463, 1437 (CH_2); 1341, 1267, 1240, 1163, 1135, 1022 (C-O); 867, 810, 740 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me), 1.22-2.00 м [4H, (CH_2) $_2$], 3.81 с (3H, MeO), 4.00 т (2H, CH_2O), 6.72-7.45 м (3H, C_6H_3), 9.77 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 208 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.53; H 7.96. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.21; H 7.74. M 208.25.

3-Бензилоксi-4-метоксibenзальдегид (Vв). Выход 82%, т. пл. 64-65°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3072, 3046, 3035, 3009 (CH_{Ar}); 2964, 2932, 2872, 2840, 2812 (CH_{Alk}); 2749, 2718 (CH_{CHO}); 1677 (C=O); 1596, 1583, 1506, 1390, 1383 (Ar); 1457, 1432 (CH_2); 1260, 1236, 1159, 1009 (C-O); 872, 851, 807, 766, 736, 697, 640 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.96 с (3H, MeO), 5.19 с (2H, CH_2), 6.99-7.48 м (8H, C_6H_3 и C_6H_5), 9.82 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 242 $[M]^+$. Найдено, %: C 74.79; H 5.92. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.36; H 5.82. M 242.27.

3-Метокси-4-этоксibenзальдегид (VIb). Выход 88%, т. пл. 57-58°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3083, 3057, 3040, 3000 (CH_{Ar}); 2980, 2942, 2094, 2890, 2855 (CH_{Alk}); 2767 (CH_{CHO}); 1699, 1683, 1675 (C=O); 1598, 1584, 1509, 1393 (Ar); 1477, 1463 (CH_2); 1266, 1238, 1137, 1044, 1028 (C-O); 921, 860, 804, 733, 656 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.46 т (3H, Me), 3.89 с (3H, MeO), 4.15 к (2H, CH_2O), 6.85-7.50 м (3H, C_6H_3), 9.80 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 180 $[M]^+$. Найдено, %: C 67.04; H 6.66. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 66.65; H 6.71. M 180.20.

3-Метокси-4-изо-пропоксибензальдегид (VIv). Выход 68%, d_{20}^{20} 1.0004, n_D^{20} 1.5490. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3024 (CH_{Ar}); 2979, 2936, 2833 (CH_{Alk}); 2740, 2729 (CH_{CHO}); 1685 (C=O); 1594, 1584, 1507, 1386 (Ar); 1268, 1237, 1135, 1109, 1033, 950 (C-O); 866, 813, 781, 731, 655 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.34 д (6H, Me_2C), 3.84 с (3H, MeO), 4.61 септ (1H, CH), 6.76-7.42 м (3H, C_6H_3), 9.77 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 194 $[M]^+$. Найдено, %: C 68.31; H 7.46. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.02; H 7.27. M 194.23.

4-н-Бутокси-3-метоксибензальдегид (VIr). Выход 85%, т. пл. 31-32°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3072, 3060, 3003 (CH_{Ar}); 2959, 2937, 2873, 2835 (CH_{Alk}); 2761, 2732 (CH_{CHO}); 1682 (C=O); 1596, 1585, 1510, 1397 (Ar); 1466, 1424 (CH_2); 1332, 1267, 1239, 1159, 1136, 1023 (C-O); 868, 819, 772, 731 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.96 т (3H, Me), 1.25-2.10 м [4H, (CH_2)₂], 3.89 с (3H, MeO), 4.11 т (2H, CH_2O), 6.85-7.55 м (3H, C_6H_3), 9.81 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 208 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.60; H 7.87. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.21; H 7.74. M 208.25.

4-изо-Бутокси-3-метоксибензальдегид (VIд). Выход 68%, d_{20}^{20} 0.9842, n_D^{20} 1.5460. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3060, 3004 (CH_{Ar}); 2960, 2937, 2918, 2874, 2834 (CH_{Alk}); 2762, 2730 (CH_{CHO}); 1683 (C=O); 1596, 1586, 1510, 1397 (Ar); 1467, 1424 (CH_2); 1341, 1268, 1239, 1159, 1136, 1021 (C-O); 867, 809, 782, 731, 653 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.03 д (6H, Me_2C), 1.70-2.45 м (1H, CH), 3.84 д (2H, CH_2), 3.89 с (3H, MeO), 6.82-7.53 м (3H, C_6H_3), 9.82 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 208 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.33; H 7.64. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.21; H 7.74. M 208.25.

4-изо-Амилокси-3-метоксибензальдегид (VIe). Выход 70%, d_{20}^{20} 1.0967, n_D^{20} 1.5445. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3056, 3003 (CH_{Ar}); 2956, 2936, 2871, 2835 (CH_{Alk}); 2763, 2729 (CH_{CHO}); 1683 (C=O); 1596, 1586, 1510, 1397 (Ar); 1466, 1425 (CH_2); 1340, 1267, 1240, 1159, 1136, 1034, 1009, 977 (C-O); 871, 812, 766, 731 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 д (6H, Me_2C), 1.55-1.95 м (3H, CH_2 и CH), 3.84 с (3H, MeO), 4.06 т (2H, CH_2O), 6.85-7.41 м (3H, C_6H_3), 9.77 с (1H, CHO).

Масс-спектр: m/z 222 $[M]^+$. Найдено, %: C 70.65; H 8.29. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено, %: C 70.24; H 8.16. M 222.28.

4-н-Гексилокси-3-метоксибензальдегид (VIж). Выход 89%, т. пл. 34-35°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3070, 3058, 3004 (CH_{Ar}); 2957, 2931, 2871, 2858 (CH_{Alk}); 2762, 2722 (CH_{CHO}); 1685 ($C=O$); 1596, 1586, 1510, 1396 (Ar); 1466, 1424 (CH_2); 1340, 1268, 1240, 1159, 1136, 1035, 1020 ($C-O$); 868, 807, 782, 731 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.90 т (3H, Me), 1.15-1.60 м [6H, $(CH_2)_3$], 1.85 т (2H, CH_2), 3.91 с (3H, MeO), 4.09 т (2H, CH_2O), 6.78-7.51 м (3H, C_6H_3), 9.83 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 236 $[M]^+$. Найдено, %: C 71.38; H 8.72. $C_{14}H_{20}O_3$. Вычислено, %: C 71.16; H 8.53. M 236.31.

3-Метокси-4-н-октилоксибензальдегид (VIз). Выход 86%, т. пл. 30-31°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3081, 3005 (CH_{Ar}); 2978, 2956, 2934, 2919, 2875, 2854 (CH_{Alk}); 2762, 2723 (CH_{CHO}); 1689, 1684, 1670 ($C=O$); 1596, 1585, 1510, 1392 (Ar); 1467, 1426 (CH_2); 1276, 1270, 1238, 1159, 1136, 1028 ($C-O$); 868, 805, 732, 658 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.89 т (3H, Me), 1.12-1.70 м [10H, $(CH_2)_5$], 1.91 т (2H, CH_2), 3.93 с (3H, MeO), 4.10 т (2H, CH_2O), 6.78-7.52 м (3H, C_6H_3), 9.85 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 264 $[M]^+$. Найдено, %: C 73.03; H 9.19. $C_{16}H_{24}O_3$. Вычислено, %: C 72.69; H 9.15. M 264.36.

3-Метокси-4-н-пентадеканооксибензальдегид (VIи). Выход 82%, т. пл. 44-45°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3078, 2998 (CH_{Ar}); 2960, 2917, 2850 (CH_{Alk}); 2756, 2740 (CH_{CHO}); 1698, 1679 ($C=O$); 1596, 1585, 1512, 1392 (Ar); 1467, 1457, 1426 (CH_2); 1272, 1236, 1159, 1141, 1071, 1027, 1009 ($C-O$); 880, 860, 802, 732, 720, 658 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.89 т (3H, Me), 1.26 уш. с [24H, $(CH_2)_{12}$], 1.89 т (2H, CH_2), 3.93 с (3H, MeO), 4.10 т (2H, CH_2O), 6.87-7.52 м (3H, C_6H_3), 9.85 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 362 $[M]^+$. Найдено, %: C 76.64; H 10.88. $C_{23}H_{38}O_3$. Вычислено, %: C 76.20; H 10.56. M 362.55.

3-Метокси-4-пропаргилоксибензальдегид (VIк). Выход 79%, т. пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3249 ($\equiv C-H$); 3077, 3009 (CH_{Ar}); 2977, 2960, 2923, 2865, 2852, 2830 (CH_{Alk}); 2765, 2740 (CH_{CHO}); 2127 ($C\equiv C$); 1702, 1688, 1669 ($C=O$); 1599, 1588, 1508, 1409, 1380 (Ar); 1471, 1451, 1432 (CH_2); 1281, 1267, 1244, 1158, 1135, 1035, 1003 ($C-O$); 862, 805, 735, 692, 658 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.57 т (1H, $\equiv CH$), 3.93 с (3H, MeO), 4.85 д (2H, CH_2), 7.05-7.58 м (3H, C_6H_3), 9.86 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 190 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.87; H 5.47. $C_{11}H_{10}O_3$. Вычислено, %: C 69.46; H 5.30. M 190.20.

3-Метокси-4-циклогексилоксибензальдегид (VIл). Выход 66%, d_{20}^{20} 1.1457, n_D^{20} 1.5625. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3077, 3004 (CH_{Ar}); 2936, 2857 (CH_{Alk}); 2757, 2730 (CH_{CHO}); 1683 (C=O); 1595, 1583, 1506, 1424, 1396 (Ar); 1465, 1452 (CH_2); 1336, 1267, 1237, 1159, 1136, 1033, 967 (C-O); 866, 812, 782, 730, 652 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.95-2.25 м [10H, (CH_2)₅], 3.83 с (3H, MeO), 4.32 уш. с (1H, CH), 6.80-7.42 м (3H, C_6H_3), 9.76 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 234 [M]⁺. Найдено, %: C 72.18; H 8.01. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.77; H 7.74. M 234.29.

3-Метокси-4-циклогептилоксибензальдегид (VIм). Выход 69%, d_{20}^{20} 1.0888, n_D^{20} 1.5675. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3076, 3002 (CH_{Ar}); 2931, 2857 (CH_{Alk}); 2756, 2724 (CH_{CHO}); 1682 (C=O); 1595, 1583, 1505, 1424, 1395 (Ar); 1464 (CH_2); 1337, 1266, 1238, 1158, 1136, 1033, 999 (C-O); 867, 810, 782, 729, 652 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.15-2.25 м [12H, (CH_2)₆], 3.86 с (3H, MeO), 4.49 уш. с (1H, CH), 6.76-7.49 м (3H, C_6H_3), 9.79 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 248 [M]⁺. Найдено, %: C 72.83; H 8.27. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72.55; H 8.12. M 248.32.

4-Бензилокси-3-метоксибензальдегид (VIн). Выход 79%, т. пл. 62-63°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3080, 3060, 3048, 3035, 3013 (CH_{Ar}); 2972, 2949, 2936, 2870, 2839 (CH_{Alk}); 2762, 2733 (CH_{CHO}); 1694, 1674 (C=O); 1597, 1583, 1505, 1425, 1400, 1384 (Ar); 1465 (CH_2); 1348, 1277, 1261, 1236, 1159, 1133, 1031, 989 (C-O); 919, 866, 856, 813, 748, 728, 698, 657 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.91 с (3H, MeO), 5.21 с (2H, CH_2), 6.77-7.60 м (8H, C_6H_3 и C_6H_5), 9.81 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 242 [M]⁺. Найдено, %: C 74.68; H 6.05. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.36; H 5.82. M 242.27.

3,4-Диэтоксibenзальдегид (VIб). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1090, n_D^{20} 1.5555. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3079, 3040, 3020 (CH_{Ar}); 2982, 2935, 2901, 2883, 2822 (CH_{Alk}); 2748, 2725 (CH_{CHO}); 1686 (C=O); 1595, 1585, 1509, 1436, 1397 (Ar); 1476 (CH_2); 1338, 1265, 1237, 1172, 1134, 1140 (C-O); 919, 899, 869, 807, 791, 742, 727, 655 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.30-1.62 м (6H, 2Me), 3.95-4.35 м (4H, 2 CH_2), 6.88-7.52 м (3H, C_6H_3), 9.81 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 194 [M]⁺. Найдено, %: C 68.45; H 7.39. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.02; H 7.27. M 194.23.

4-изо-Пропокси-3-этоксibenзальдегид (VIв). Выход 69%, d_{20}^{20} 1.0387, n_D^{20} 1.5445. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3078, 3010 (CH_{Ar}); 2980, 2934, 2901, 2879, 2820 (CH_{Alk}); 2740, 2727 (CH_{CHO}); 1689 (C=O); 1595, 1582, 1505, 1435, 1387 (Ar); 1467 (CH_2); 1334, 1267, 1237, 1169, 1133, 1107, 1043 (C-O); 948, 899, 869, 813, 789, 740, 655 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.26 д (6H, Me_2C), 1.30 т (3H, Me), 3.99 к (2H, CH_2), 4.52 септ (1H, CH), 6.75-7.40 м (3H, C_6H_3), 9.70 с (1H, CHO). Масс-

спектр: m/z 208 $[M]^+$. Найдено, %: С 69.62; Н 7.88. $C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено, %: С 69.21; Н 7.74. M 208.25.

4-н-Бутокси-3-этоксibenзальдегид (VIIг). Выход 84%, т. пл. 36-37°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3070, 3055, 3005 (CH_{Ar}); 2988, 2967, 2955, 2918, 2870, 2848 (CH_{Alk}); 2765, 2740 (CH_{CHO}); 1683 ($C=O$); 1597, 1582, 1511, 1435, 1393 (Ar); 1463 (CH_2); 1277, 1240, 1165, 1132, 1061, 1045, 1020, 994 ($C-O$); 896, 870, 820, 804, 743, 657 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.99 т (3H, Me), 1.46 т (3H, Me), 1.30-2.10 м [4H, $(CH_2)_2$], 3.90-4.32 м (4H, $2CH_2O$), 6.82-7.55 м (3H, C_6H_3), 9.82 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 222 $[M]^+$. Найдено, %: С 70.54; Н 8.32. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено, %: С 70.24; Н 8.16. M 222.28.

4-изо-Бутокси-3-этоксibenзальдегид (VIIд). Выход 66%, d_{20}^{20} 0.9666, n_D^{20} 1.5350. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3007 (CH_{Ar}); 2972, 2961, 2932, 1918, 2875, 2820 (CH_{Alk}); 2758, 2724 (CH_{CHO}); 1689 ($C=O$); 1595, 1584, 1510, 1436, 1397 (Ar); 1471 (CH_2); 1339, 1269, 1238, 1168, 1134, 1042, 1023, 999 ($C-O$); 899, 869, 809, 788, 742, 653 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.06 д (6H, Me_2C), 1.46 т (3H, Me), 1.60-2.45 м (1H, CH), 3.89 д (2H, CH_2), 4.17 к (2H, CH_2), 6.84-7.51 м (3H, C_6H_3), 9.83 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 222 $[M]^+$. Найдено, %: С 70.06; Н 8.30. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено, %: С 70.24; Н 8.16. M 222.28.

4-изо-Амилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIе). Выход 71%, d_{20}^{20} 1.0088, n_D^{20} 1.5310. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3010 (CH_{Ar}); 2957, 2933, 2872, 2820 (CH_{Alk}); 2765, 2722 (CH_{CHO}); 1689 ($C=O$); 1595, 1585, 1511, 1436, 1396 (Ar); 1474 (CH_2); 1339, 1267, 1239, 1169, 1134, 1043, 1008, 998 ($C-O$); 899, 870, 812, 790, 742, 655 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.92 д (6H, Me_2C), 1.44 т (3H, Me), 1.65-2.03 м (3H, CH_2 и CH), 3.90-4.28 м (4H, $2CH_2O$), 6.75-7.48 м (3H, C_6H_3), 9.81 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 236 $[M]^+$. Найдено, %: С 71.45; Н 8.52. $C_{14}H_{20}O_3$. Вычислено, %: С 71.16; Н 8.53. M 236.31.

4-н-Гексилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIж). Выход 88%, т. пл. 41-42°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3030 (CH_{Ar}); 2990, 2980, 2968, 2955, 2932, 2870, 2856 (CH_{Alk}); 2776, 2734 (CH_{CHO}); 1682 ($C=O$); 1596, 1583, 1511, 1436, 1394 (Ar); 1462 (CH_2); 1272, 1241, 1166, 1132, 1066, 1042, 991 ($C-O$); 940, 901, 867, 820, 805, 739, 660 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.91 т (3H, Me), 1.20-1.60 м [6H, $(CH_2)_3$], 1.47 т (3H, Me), 1.95 т (2H, CH_2), 3.90-4.40 м (4H, $2CH_2O$), 6.85-7.55 м (3H, C_6H_3), 9.83 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 250 $[M]^+$. Найдено, %: С 72.30; Н 8.99. $C_{15}H_{22}O_3$. Вычислено, %: С 71.97; Н 8.86. M 250.33.

4-н-Октилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIз). Выход 85%, т. пл. 34-35°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3083, 3005 (CH_{Ar}); 2978, 2946, 2922, 2871, 2853 (CH_{Alk}); 2760, 2735 (CH_{CHO}); 1686, 1674 (C=O); 1596, 1584, 1510, 1437, 1395 (Ar); 1475 (CH_2); 1270, 1236, 1166, 1132, 1110, 1041, 1022, 997 (C-O); 896, 867, 806, 742, 730, 659 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.91 т (3H, Me), 1.18-1.66 м [10H , (CH_2) $_5$], 1.48 т (3H, Me), 1.94 т (2H, CH_2), 3.92-4.46 м (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 6.80-7.58 м (3H, C_6H_3), 9.83 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 278 [M] $^+$. Найдено, %: C 73.87; H 9.71. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 73.34; H 9.41. M 278.39.

4-н-Пентадеканокси-3-этоксibenзальдегид (VIIи). Выход 84%, т. пл. 36-37°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3015 (CH_{Ar}); 2979, 2952, 2919, 2865, 2849 (CH_{Alk}); 2762, 2733 (CH_{CHO}); 1686, 1673 (C=O); 1595, 1584, 1509, 1437, 1401 (Ar); 1475, 1462 (CH_2); 1269, 1236, 1165, 1130, 1110, 1041, 1012, 997 (C-O); 898, 870, 807, 742, 724, 657 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.88 т (3H, Me), 1.26 уш. с [24H , (CH_2) $_{12}$], 1.48 т (3H, Me), 1.90 т (2H, CH_2), 3.90-4.30 м (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 6.82-7.52 м (3H, C_6H_3), 9.83 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 376 [M] $^+$. Найдено, %: C 76.92; H 10.68. $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 76.55; H 10.71. M 376.57.

4-Циклогексилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIк). Выход 66%, d_{20}^{20} 1.0325, n_D^{20} 1.5550. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3078, 3056, 3008 (CH_{Ar}); 2979, 2936, 2858, 2821 (CH_{Alk}); 2764, 2725 (CH_{CHO}); 1689 (C=O); 1594, 1582, 1505, 1435, 1394 (Ar); 1460 (CH_2); 1267, 1236, 1169, 1134, 1041, 1020 (C-O); 899, 869, 812, 788, 742, 652 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.95-2.25 м [10H , (CH_2) $_5$], 1.43 т (3H, Me), 4.12 к (2H, CH_2), 4.37 уш. с (1H, CH), 6.82-7.48 м (3H, C_6H_3), 9.81 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 248 [M] $^+$. Найдено, %: C 72.89; H 8.06. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72.55; H 8.12. M 248.32.

4-Циклогептилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIл). Выход 74%, d_{20}^{20} 1.0774, n_D^{20} 1.5560. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3006 (CH_{Ar}); 2979, 2929, 2859, 2820 (CH_{Alk}); 2765, 2724 (CH_{CHO}); 1688 (C=O); 1594, 1581, 1505, 1435, 1395 1394 (Ar); 1460 (CH_2); 1266, 1236, 1166, 1133, 1043, 995 (C-O); 900, 871, 811, 785, 743, 660 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.05-2.25 м [12H , (CH_2) $_6$], 1.42 т (3H, Me), 4.09 к (2H, CH_2), 4.45 уш. с (1H, CH), 6.82-7.49 м (3H, C_6H_3), 9.80 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 248 [M] $^+$. Найдено, %: C 72.89; H 8.06. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72.55; H 8.12. M 248.32.

4-Бензилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIм). Выход 88%, т. пл. 66-67°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3081, 3070, 3055, 3044, (CH_{Ar}); 2976, 2952, 2933, 2893, 2879, 2816 (CH_{Alk}); 2762, 2728 (CH_{CHO}); 1686 (C=O); 1596, 1585, 1507, 1437, 1397 (Ar);

1467, 1455 (CH_2); 1345, 1268, 1227, 1169, 1135, 1042, 1014 (C-O); 925, 897, 863, 809, 742, 701, 654 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.48 т (3H, Me), 4.17 к (2H, CH_2), 5.23 с (2H, CH_2), 6.85-7.70 м (8H, C_6H_5 и C_6H_3), 9.82 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 256 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 75.14; Н 6.43. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 74.98; Н 6.29. M 256.30.

3,4-Ди-*n*-бутоксibenзальдегид (VIIIб). Выход 80%, т. пл. 27-28°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3083, 3009 (CH_{Ar}); 2958, 2934, 2872 (CH_{Alk}); 2755, 2730 (CH_{CHO}); 1687, 1673 (C=O); 1596, 1585, 1510, 1394 (Ar); 1466, 1438 (CH_2); 1276, 1237, 1167, 1134, 1064, 1026, 970 (C-O); 867, 807, 761, 740, 659 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.96 т (6H, 2Me), 1.12-2.08 м [8H, 2(CH_2) $_2$], 3.83-4.20 м (4H, 2 CH_2O), 6.80-7.55 м (3H, C_6H_3), 9.80 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 250 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 72.10; Н 8.76. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 71.97; Н 8.86. M 250.33.

3,4-Дибензилоксибензальдегид (VIIIв). Выход 72%, т. пл. 87-88°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3081, 3075, 3040, 30026, 3009 (CH_{Ar}); 2930, 2917, 2894, 2854, 2840, 2819 (CH_{Alk}); 2762, 2726 (CH_{CHO}); 1676 (C=O); 1596, 1581, 1512, 1498, 1435, 1397, 1386 (Ar); 1453 (CH_2); 1282, 1270, 1246, 1231, 1165, 1135, 1023 (C-O); 860, 845, 821, 758, 736, 697, 660, 630, 590 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.21 с и 5.25 с (4H, 2 CH_2O), 6.85-7.70 м (13H, 2 C_6H_5 и C_6H_3), 9.82 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 318 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 79.45; Н 6.00. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 79.22; Н 5.70. M 318.37. Рис. 1.

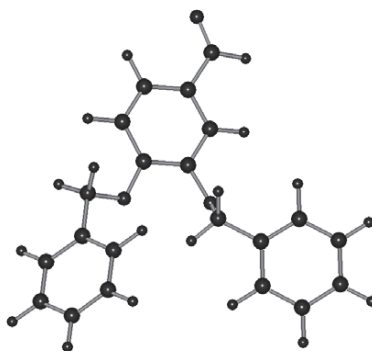
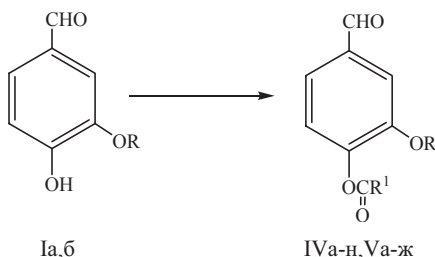


Рис. 1. МПДП ПМЗ модель соединения (VIIIв), теплота образования $H_f = -24.2$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.3$ Дб.

1.2. Сложные эфиры ванилина и ваниляля – синтез и анализ запахов

Ванилин (Ia) и его ближайший гомолог ваниляль (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид) (Iб) находят широкое применение в пищевой и парфюмерной промышленности [103, 166, 168, 169]. Ежегодный объем промышленного производства этих соединений превышает 15 тыс. тонн [102].

В работе [105] описаны удобные препаративные методы синтеза сложных эфиров ванилина (IVa-н) и ваниляля (Va-ж). Формиаты (IVa, Va) получали взаимодействием ванилина (Ia) и ваниляля (Iб) с муравьиной кислотой в присутствии дициклогексилкарбодиимида, что упрощает получение их по сравнению с описанными в литературе способами. Остальные сложные эфиры (IVб-н, Vб-ж) получали реакцией (Ia, б) с хлорангидридами алкилкарбоновых кислот (II) в присутствии пиридина. 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 [206]. 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 (а), Me (б), Et (в), Pr (г), Me₂CH (д), *n*-Bu (е), Me₂CHCH₂ (ж), *n*-C₅H₁₁ (з), *n*-C₆H₁₃ (и), *n*-C₇H₁₅ (к), *n*-C₁₂H₂₅ (л), CH₂Cl (м), 4-MeC₆H₄O(CH₂)₂ (н); V, R = Et, R¹ = H (а), 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 2). Эфиры (IIa-ж, IIIa-ж) обладают выраженным ванильным ароматом с различными интенсивными оттенками, эфиры (IIIз-н) запахом не обладают.

Таблица 2.

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 ванилаля (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, OC(O)H], 9.95 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 180 (11%), $[M-\text{OCH}]^+$ 151 (100%). Найдено (%): C 60.08, H 4.43. C₉H₈O₄. Вычислено (%): C 60.00, H 4.48. M 180.2.

Ф ор м и а т в а н и л а л я (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, CH₂), 7.22 д, 7.51 м (3H, C₆H₃), 8.32 с [1H, OC(O)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. C₁₀H₁₀O₄. Вычислено (%): C 61.85, H 5.19. M 194.2.

В а н и л и н - и в а н и л а л ь а л к а н о а т ы (IVб-н, Vб-ж). К раствору 0.2 моль ванилина или ванилаля (Ia,б) в 500 мл абсолютного CH₂Cl₂ 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, CH₂Cl₂ отгоняли при нагревании на водяной бане, остаток растворяли в 500 мл бензола, трижды промывали водой, трижды 5%-ным водным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂. 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 мажеобразное вещество.

В а н и л и н - и в а н и л а л ь а л к а н о а т ы (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%), $[\text{M}-\text{OCMe}]^+$ 152 (100%), $[\text{M}-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 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%), $[\text{M}-\text{OCCCH}_2\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[\text{M}-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 57 (61%). Найдено (%): C 63.64, H 5.79. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Вычислено (%): C 63.46, H 5.77. M 208.2.

н - Бутират ванилина (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 , см^{-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, $\lambda_{\text{макс}}$ (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%), $[\text{M}-\text{OC}(\text{CH}_2)_2\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[\text{M}-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 71 (60%). Найдено (%): C 65.12, H 6.42. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Вычислено (%): C 64.86, H 6.31. M 222.2.

и - Бутират ванилина (IVд) [15], выход 89%, бесцветное кристаллическое соединение, т. пл. 29-30°C. ИК спектр, ν , см^{-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, $\lambda_{\text{макс}}$ (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%), $[\text{M}-\text{OCCCHMe}_2]^+$ 152

(100%), $[M-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 71 (92%). Найдено (%): С 65.07, Н 6.46. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Вычислено (%): С 64.86, Н 6.31. M 222.2.

н - Валерат ванилина (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 , см^{-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, $\lambda_{\text{макс}}$ (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, $(\text{CH}_2)_2$], 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%), $[M-\text{OC}(\text{CH}_2)_3\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[M-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 85 (51%). Найдено (%): С 66.29, Н 7.02. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено (%): С 66.09, Н 6.83. M 236.3.

н - Валерат ванилина (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 , см^{-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, $\lambda_{\text{макс}}$ (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%), $[M-\text{OCCCH}_2\text{CHMe}_2]^+$ 152 (100%), $[M-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 85 (91%). Найдено (%): С 66.27, Н 7.04. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено (%): С 66.09, Н 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%), $[M-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[M-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 99 (48%). Найдено (%): С 67.39, Н 7.41. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено (%): С 67.18, Н 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, (CH₂)₄], 2.51 м (2H, CH₂), 3.86 с (3H, OMe), 7.12 д, 7.45 м (3H, C₆H₃), 9.91 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 264 (4%), $[M-\text{OC}(\text{CH}_2)_5\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[M-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 113 (33%). Найдено (%): C 68.45, H 7.80. C₁₅H₂₀O₄. 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, (CH₂)₄], 1.79 м (2H, CH₂), 2.60 м (2H, CH₂), 3.88 с (3H, OMe), 7.14 д, 7.47 м (3H, C₆H₃), 9.90 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 278 (4%), $[M-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[M-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 127 (19%). Найдено (%): C 69.18, H 8.03. C₁₆H₂₂O₄. Вычислено (%): C 69.04, H 7.91. M 264.3.

н - Тридеканоат ванилина (IVл), выход 75%, мажebразное 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, (CH₂)₉], 1.75 м (2H, CH₂), 2.59 м (2H, CH₂), 3.87 с (3H, OMe), 7.16 д, 7.41 м (3H, C₆H₃), 9.91 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 348 (3%), $[M-\text{OC}(\text{CH}_2)_{11}\text{Me}]^+$ 152 (100%), $[M-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 197 (9%). Найдено (%): C 72.54, H 9.37. C₂₁H₃₂O₄. Вычислено (%): C 72.38, H 9.26. M 348.5.

Х л о р а ц е т а т в а н и л и н а (IVм), выход 78%, мажebразное 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%), $[M-\text{OCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ 152 (100%). Найдено (%): C 52.63, H 4.08, Cl 15.39. C₁₀H₉ClO₄. Вычислено (%): C 52.53, H 3.97, Cl 15.51. M 228.6.

3 – (4 – Т о л и л) – о к с и п р о п и о н а т в а н и л и н а (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, CH_2O), 3.86 с (3H, OMe), 4.35 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 6.63-7.52 м (7H, C_6H_3 и C_6H_4), 9.90 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 314 (20%), $[\text{M}-\text{MeOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 163 (100%), $[\text{M}-\text{OC}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}]^+$ 152 (80%). Найдено (%): C 69.02, H 5.97. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено (%): C 68.78, H 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, MeCH_2), 2.32 с [3H, $\text{MeC}(\text{O})$], 4.11 к (2H, CH_2), 7.20 д, 7.45 м (3H, C_6H_3), 9.92 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 208 (13%), $[\text{M}-\text{OCMe}]^+$ 166 (100%), $[\text{M}-\text{EtOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 43 (75%). Найдено (%): C 63.72, H 5.84. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Вычислено (%): C 63.46, H 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, 2MeCH_2), 2.65 к (2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 4.13 к (2H, CH_2O), 7.16 к, 7.45 м (3H, C_6H_3), 9.91 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 222 (12%), $[\text{M}-\text{OCCCH}_2\text{Me}]^+$ 166 (100%), $[\text{M}-\text{EtOC}_6\text{H}_3(\text{O})\text{CHO}]^+$ 57 (78%). Найдено (%): C 65.07, H 6.44. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Вычислено (%): C 64.86, H 6.31. M 222.2.

н - Бутират 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, MeCH_2O), 1.64 м (2H, CH_2), 2.52 т (2H, CH_2), 4.12 к (2H, MeCH_2O), 7.17 д, 7.44 м (3H, C_6H_3), 9.92 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z : M^+ 236 (9%), $[\text{M}-$

$\text{OC}(\text{CH}_2)_2\text{Me}]^+ 166$ (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 1.2. изложены в работе [105].

Глава 2. Сложные эфиры фармакофорных карбоновых кислот

Огромное множество химических соединений ставит вопрос конструирования и направленного синтеза веществ с заданными свойствами. Особое значение решение этой проблемы приобретает для биологически активных соединений, так как поиск оптимальных структур методом проб и ошибок сопряжен с большими затратами времени и средств. В ходе исследований были достигнуты значительные успехи, однако имеющиеся сегодня методы анализа связи «структура-активность» отличаются рядом недостатков, которые особенно заметны для специфических видов активности, включающих взаимодействие биологически активного вещества-лиганда со сложной биологической мишенью. Именно такие взаимодействия наиболее интересны для получения лекарств с минимальным побочным действием, поэтому актуальной является разработка общего метода исследования связи между структурой и активностью, опирающегося на рассмотрение локальных молекулярных характеристик, который должен обеспечивать корректное сопоставление этих свойств в различных частях структуры и между структурами родственных соединений, построение высококачественных прогностических моделей связи между ними и величиной активности, а также удобный переход к конструированию и генерации новых перспективных структур с заданными свойствами. Анализ различных подходов использования локальных молекулярных параметров показывает, что рассмотрение пространственного строения молекул и свойств их окружения сталкивается с трудностями из-за большого объема данных и сложности корректного совмещения структур конформационно-подвижных молекул активных соединений. Большинство топологических методов анализа связи «структура-активность» отличается недостаточной общностью, поскольку опирается на характеристики молекулы как целого или ее изолированных фрагментов, что затрудняет учет положения тех или иных структурных элементов в молекуле или включает рассмотрение некой суперструктуры, на которую можно наложить структуры анализируемой серии и построить их однородное описание, но они не позволяют предложить универсальную методологию анализа связи между структурой и биологической активностью органических соединений, пригодную для прогнозирования активности и конструирования новых перспективных соединений, в том числе с использованием эфирных и сложноэфирных линкерных функциональных групп.

2.1. Сложные эфиры 1-адамантанкарбоновой кислоты

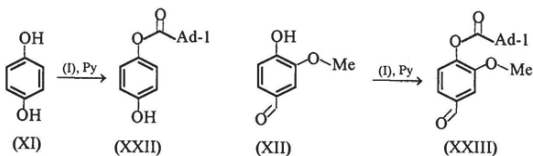
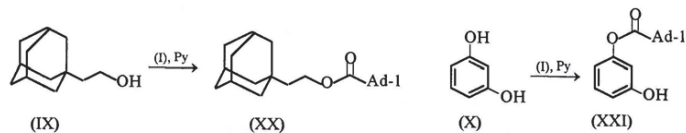
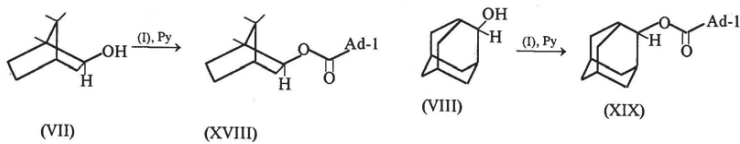
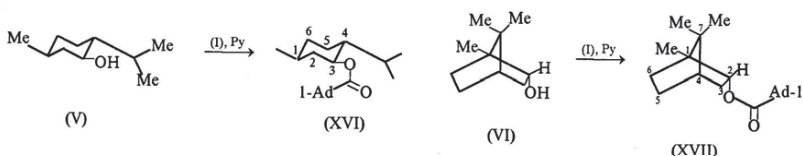
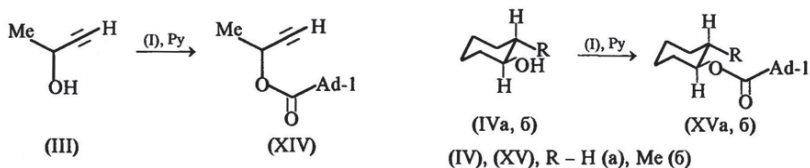
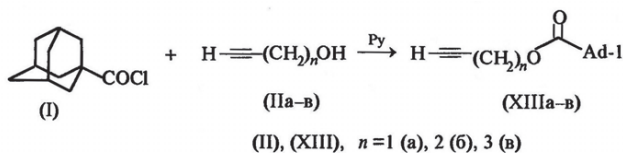
Многие производные адамантана обладают широким спектром биологической активности [5, 11, 12]. Основой синтетического подхода к получению производных адамантана является химическая модификация заместителей в углеводородном каркасе молекулы. Наиболее широко и всесторонне исследованы азотсодержащие производные адамантана [11, 209].

Одним из перспективных направлений синтеза новых адамантансодержащих биологически активных соединений является использование сложноэфирной группы, позволяющей конструировать соединения, содержащие в своих молекулах кроме фармакофорного адамантанового фрагмента другие разнообразные функциональные группы, в том числе ароматические, ацетиленовые и бициклические системы [210].

В работе [14] описан удобный препаративный метод синтеза функционально замещенных сложных эфиров 1-адамантанкарбоновой кислоты, полученных реакцией хлорангидрида 1-адамантанкарбоновой кислоты (I) со спиртами (II-XII) в диэтиловом эфире в присутствии пиридина. Реакция образования эфиров (XIII-XXIII) протекает в мягких условиях при комнатной температуре, не требует длительного перемешивания, нагревания или охлаждения, позволяет смешивать требуемые ингредиенты в произвольном порядке и проходит в закрытых емкостях за 24-36 ч с препаративным выходом сложных эфиров 65-83%.

Первичные (IIa-в, IX), вторичные (III-VIII) спирты и фенолы (X-XII) легко подвергаются этерификации хлорангидридом (I). Двухатомные фенолы (X, XI) образуют сложные эфиры только по одной гидроксильной группе даже при соотношении реагентов (I) : (X, XI) = 3 : 1. Третичные спирты (например, 2-метил-2-пропанол и 2-метил-3-бутин-2-ол) даже при более жестких условиях проведения реакции (длительное кипячение в диоксане при 100-102°C в присутствии пиридина) соответствующих сложных эфиров не образуют.

Сложные эфиры 1-адамантанкарбоновой кислоты представляют собой бесцветные вязкие жидкости (XIIIa, XVб, XVI) или кристаллические вещества (XIIIб, XIIIв, XIV, XVa, XVII-XXII), их характеристики приведены в (Таблице 3).



ИК и ПМР спектры синтезированных соединений подтверждают их строение. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения валентных колебаний C=O при 1727 ± 5 и C-O при 1225 ± 15 cm^{-1} ; для соединения (XXIII) - C=O при 1742, C-O при 1290 и 1155 cm^{-1} . В спектрах ацетиленовых соединений (XIIIa-XIIIв, XIV) присутствуют полосы поглощения при 3280 ± 25 ($\equiv\text{C-H}$) и 2150 ± 15 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). Для ароматических сложных эфиров (XXI-XXIII) характерны полосы поглощения C-H при 3090, 3070, 3030 ± 5 ; 858, 777, 767 и 680 (XXI); 830 и 800 (XII); 865 и 785 cm^{-1} (XXIII), а также полосы поглощения ароматического ядра при 1604 и 1487 (XXI); 1600 и 1511 (XXII); 1603, 1593 и 1509 cm^{-1} (XXIII).

Таблица 3.
Свойства сложных эфиров (XIII-XXIII).

Эфир	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		M	
			С	Н		С	Н	найденно	вычислено
(XIIIa)	79	$\frac{1.0791^*}{1.3060}$	77.28	8.56	$C_{14}H_{18}O_2$	77.03	8.31	214.1	218.3
(XIIIб)	77	48-49	77.84	8.95	$C_{15}H_{20}O_2$	77.55	8.68	225.8	232.3
(XIIIв)	83	56-57	78.44	9.19	$C_{16}H_{22}O_2$	78.01	9.00	239.0	246.3
(XIV)	81	46-47	77.93	8.90	$C_{15}H_{20}O_2$	77.55	8.68	227.4	232.3
(XVa)	70	29-30	78.13	10.18	$C_{17}H_{26}O_2$	77.82	9.99	249.3	262.4
(XVб)	80	$\frac{1.0409^*}{1.3025}$	78.45	10.41	$C_{18}H_{28}O_2$	78.21	10.21	262.9	276.4
(XVI)	78	$\frac{1.0237^*}{1.4990}$	79.50	10.93	$C_{21}H_{34}O_2$	79.19	10.76	306.7	318.5
(XVII)	82	176-177	80.03	10.25	$C_{21}H_{32}O_2$	79.70	10.19	303.2	316.5
(XVIII)	84	145-146	80.01	10.32	$C_{21}H_{32}O_2$	79.70	10.19	308.6	316.5
(XIX)	72	172-173	80.34	9.85	$C_{21}H_{30}O_2$	80.21	9.62	307.0	314.5
(XX)	82	82-83	80.88	10.12	$C_{23}H_{34}O_2$	80.65	10.00	330.1	342.5
(XXI)	65	107-108	75.22	7.65	$C_{17}H_{20}O_3$	74.97	7.40	260.4	272.3
(XXII)	68	179-180	75.21	7.60	$C_{17}H_{20}O_3$	74.97	7.40	262.3	272.3
(XXIII)	79	118-119	72.71	7.11	$C_{19}H_{22}O_4$	72.59	7.05	303.1	314.4

* В числителе – d_{20}^{20} , в знаменателе – n_D^{20} .

В ИК спектрах фенолов (XXI, XXII) присутствуют полосы поглощения ОН при 3375 (XXI) и 3445 (XXII), С-ОН при 1065 ± 5 см⁻¹. В ИК спектре ароматического метоксиальдегида (XXIII) присутствуют полосы поглощения НС=О при 1697 и С-О-С при 1110 см⁻¹.

В ПМР спектрах всех синтезированных эфиров (XIII-XXIII) присутствуют характерины для 1-замещенных производных адамантана сигналы в виде мультиплетов при 1.6 (6H), 1.9 (6H) и 2.1 (3H) м.д. Соединения (XIIIa-в, XIV), содержащие концевые ацетиленовые группы, отличаются наличием в спектрах сигналов протона при 2.0-2.4 м.д. Сигналы протонов при атомах углерода, находящихся в α -положении к сложноэфирной грппе $CH_2OC(O)$ в соединениях (XIIIa-в, XX), проявляются в спектрах при 4.1 м.д. В соединениях с алициклическими заместителями (XV-XIX) сигнал протона при сложноэфирной группе проявляется в спектрах при 4.7-4.9 м.д. Спектры этих веществ также содержат сигналы протонов, характерные для производных ряда циклогексана (XV) и ментана (XVI): дублет метильной группы при атоме C⁷ с химическим сдвигом 0.74 м.д. и КССВ ³J 1.6 Гц и дублет двух метильных групп при атоме C³ с химическим сдвигом 0.94 м.д. и КССВ ³J 6.7 Гц и камфана (XVII, XVIII); синглеты трех метильных групп при атомах C¹ и C⁷ с химическими сдвигами 0.8 и 1.0 м.д. соответственно. В спектрах соединений (XXI-XXIII), имеющих арильные заместители, выявлены сигналы ароматических протонов при 6.4-7.5 м.д. Кроме

того, спектр альдегида (XXIII) характеризуется наличием сигналов группы СНО при 9.9 м.д. и группы ОМе при 3.9 м.д. в виде синглетов.

Хлорангидрид 1-адамантанкарбоновой кислоты (I) синтезировали кипячением 1-адамантанкарбоновой кислоты с 1.5-кратным избытком хлористого тионила в бензоле [209].

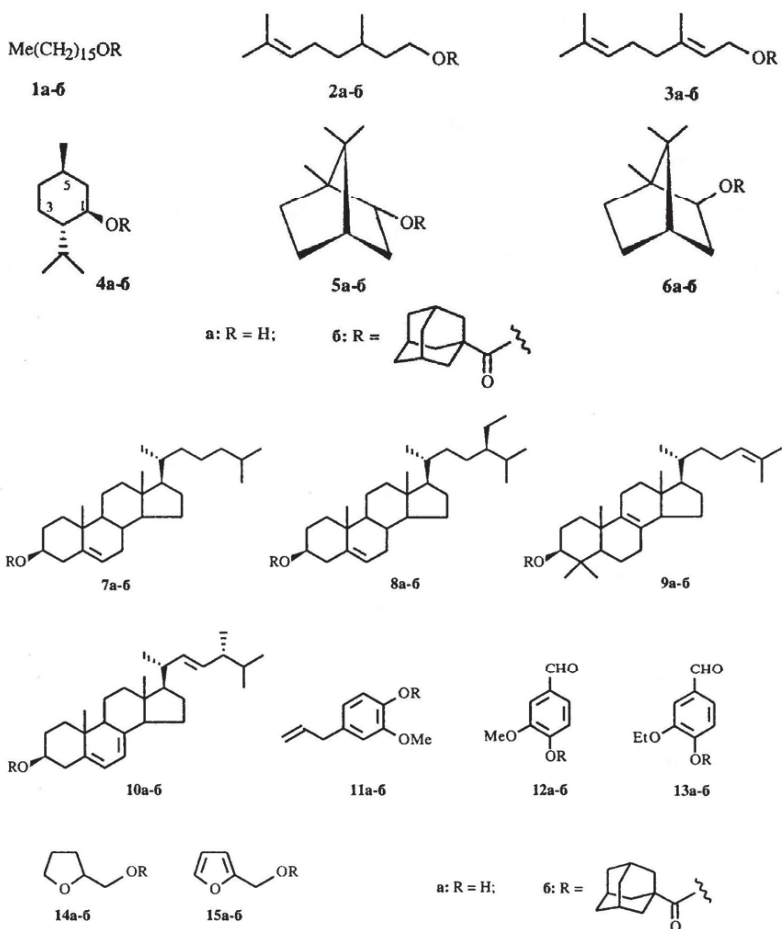
Эфиры 1-адамантанкарбоновой кислоты (XIII-XXIII). К раствору 3 ммоль хлорангидрида 1-адамантанкарбоновой кислоты (I) и 3 ммоль спиртов или фенолов (II-XII) в 70 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли 3.5 ммоль безводного пиридина. Реакционную смесь слегка взбалтывали и выдерживали при 18-23°C 24-36 ч. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат промывали водой и насыщенным водным раствором бикарбоната натрия. Эфирный раствор сушили CaCl_2 , эфир удаляли, остаток подвергали сушке в вакууме. Эфиры (XIIIa), (XVб), (XVI) очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан. Соединения (XIIIб, в, XIV, XVa, XVII-XXIII) очищали низкотемпературной кристаллизацией из гексана.

Более подробно материалы подглавы 2.1. изложены в работе [14].

2.2. Сложные эфиры 1-адамантанкарбоновой кислоты и терпеновых, стериновых спиртов и растительных фенолов

В работе [15] описано получение сложных эфиров 1-адамантанкарбоновой кислоты и терпеновых, стериновых спиртов и растительных фенолов – цетилового спирта **1a**, терпенолов [цитронеллола **2a**, гераниола **3a**, (-)-1*R*, 2*S*, 5*R*-ментола **4a**, борнеола **5a** и изоборнеола **6a**], стеринов [холестерина **7a**, β -ситостерина **8a**, ланостерина **9a** и эргостерина **10a**] [211, 212], растительных фенолов [эвгенола **11a**, ванилина **12a** и ваниляля **13a**], тетрагидрофурфурилового **14a** и фурфурилового **15a** спиртов. Соответствующие сложные эфиры 1-адамантанкарбоновой кислоты **16-156** получали кипячением хлорангидрида 1-адамантанкарбоновой кислоты со спиртами и фенолами **1a-15a** в абсолютном бензоле в присутствии пиридина. Выходы целевых продуктов реакции этерификации составили 77-91%.

Строение синтезированных эфиров **16-156** подтверждено данными элементного анализа, определением молекулярной массы методом криоскопии в бензоле, данными ИК-, УФ- и ПМР спектров. Чистота полученных соединений составляла $98 \pm 1\%$.



Эфиры 1-адамантанкарбоновой кислоты 16-156. К раствору 10 ммоль соответствующего спирта или фенола **1a-15a** в 100 мл абсолютного бензола прибавляли 10 ммоль хлорангидрида 1-адамантанкарбоновой кислоты, к полученной смеси – в один прием 10 ммоль пиридина. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 10-12 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат последовательно промывали водой и 5%-ным раствором бикарбоната натрия, сушили CaCl_2 . Осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли. Соединения **16**, **56-136** очищали низкотемпературной кристаллизацией из этанола, **26-46**, **146**, **156** – колоночной хроматографией на оксиде алюминия, элюент – гексан.

1-Адамантилметаноат 1-гександеканола 1б. Выход 93%, т. пл. 25-26°C. Найдено (%): С 80.43, Н 12.09. Вычислено для $C_{27}H_{48}O_2$ (%): С 80.14, Н 11.96. М: найдено 381.5, вычислено 404.7. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2925, 2855 (CH_{Alk}); 1730 ($C=O$); 1470, 1455 (CH_2); 1270, 1235 ($C-O$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (150), 218 (200). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.89 (Me, т), 4.03 (CH_2O , т, $^3J = 6.2$).

1-Адамантилметаноат цитронеллола 2б. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.0216, n_D^{20} 1.4960. Найдено (%): С 79.34, Н 10.93. Вычислено для $C_{21}H_{34}O_2$ (%): С 79.19, Н 10.76. М: найдено 306.4, вычислено 318.5. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3030 ($=CH$); 2955, 2907, 2852 (CH_{Alk}); 1727 ($C=O$); 1618 ($C=C$); 1453 (CH_2); 1233, 1078 ($C-O$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.94 (Me при C^3 , д, $^3J = 5.6$), 1.60 с и 1.70 (2Me при C^7 , с), 4.09 (2H при C^1 , т, $^3J = 6.4$), 4.95-5.25 (1H при C^6 , м).

1-Адамантилметаноат гераниола 3б. Выход 80%, d_{20}^{20} 1.0158, n_D^{20} 1.5025. Найдено (%): С 80.06, Н 10.24. Вычислено для $C_{21}H_{32}O_2$ (%): С 79.70, Н 10.19. М: найдено 307.9, вычислено 316.5. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3050, 3020 ($=CH$); 2960, 2907, 2852 (CH_{Alk}); 1727 ($C=O$); 1676, 1625 ($C=C$); 1453 (CH_2); 1230, 1074 ($C-O$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.60 (Me при C^3 , с), 1.70 (2Me при C^7 , с), 4.55 (2H при C^1 , д, $^3J = 6.7$), 4.95-5.45 (1H при C^2 и 1H при C^6 , м).

1-Адамантилметаноат (-)-1R, 2S, 5R-ментола 4б. Выход 78%, d_{20}^{20} 1.0237, n_D^{20} 1.4990. Найдено (%): С 79.50, Н 10.93. Вычислено для $C_{21}H_{34}O_2$ (%): С 79.19, Н 10.76. М: найдено 306.7, вычислено 318.5. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2955, 2930, 2907, 2852 (CH_{Alk}); 1726 ($C=O$); 1453, 1433 (CH_2); 1236, 1079 ($C-O$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (150), 218 (200). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.74 (Me при C^5 , д, $^3J = 6.7$), 0.94 (2Me при C^8 , д, $^3J = 6.7$), 4.50-4.80 (1H при C^1 , м).

1-Адамантилметаноат борнеола 5б. Выход 82%, т. пл. 176-177°C. Найдено (%): С 80.03, Н 10.25. Вычислено для $C_{21}H_{32}O_2$ (%): С 79.70, Н 10.19. М: найдено 303.2, вычислено 316.5. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2980, 2955, 2935, 2905, 2850 (CH_{Alk}); 1725 ($C=O$); 1475, 1453 (CH_2); 1240, 1076 ($C-O$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (150), 218 (200). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.80 (Me, с), 0.86 (Me, с), 0.89 (Me, с), 4.75-4.93 (1H при C^2 , м).

1-Адамантилметаноат изоборнеола 6б. Выход 84%, т. пл. 145-146°C. Найдено (%): С 80.01, Н 10.32. Вычислено для $C_{21}H_{32}O_2$ (%): С 79.70, Н 10.19. М: найдено 308.6, вычислено 316.5. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3005, 2985, 2955, 2932, 2905, 2850 (CH_{Alk}); 1722 ($C=O$); 1475, 1453 (CH_2); 1238, 1075 ($C-O$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ):

206 (150), 218 (200). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.82 (2Me, с), 0.97 (Me, с), 4.55-4.70 (1H при C², м).

1-Адамантилметаноат холестерина 76. Выход 80%, т. пл. 233-234°C. Найдено (%): C 83.28, H 11.16. Вычислено для C₃₈H₆₀O₂ (%): C 83.15, H 11.02. М: найдено 527.1, вычислено 548.9. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3035 (=CH); 2935, 2906, 2850, 2850 (CH_{Alk}); 1680 (C=C); 1724 (C=O); 1466, 1452, 1445 (CH₂); 1235, 1078 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.69 (Me при C¹⁸, с), 0.80-1.02 (3Me при C²¹, C²⁶ и C²⁷, м), 1.03 (Me при C¹⁹, с), 5.25-5.45 (1H при C⁶, м).

1-Адамантилметаноат β -ситостерина 86. Выход 90%, т. пл. 205-206°C. Найдено (%): C 83.44, H 11.31. Вычислено для C₄₀H₆₄O₂ (%): C 83.27, H 11.18. М: найдено 558.3, вычислено 576.9. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3030 (=CH); 2955, 2933, 2907, 2860, 2851 (CH_{Alk}); 1726 (C=O); 1681 (C=C); 1465, 1452 (CH₂); 1237, 1078 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.69 (Me при C¹⁸, с), 1.03 (Me при C¹⁹, с), 4.35-4.85 (1H при C³, м), 5.27-5.50 (1H при C⁶, м).

1-Адамантилметаноат ланостерина 96. Выход 86%, т. пл. 196-197°C. Найдено (%): C 83.76, H 11.04. Вычислено для C₄₁H₆₄O₂ (%): C 83.61, H 10.95. М: найдено 571.4, вычислено 589.0. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3030 (=CH); 2980, 2955, 2940, 2911, 2852 (CH_{Alk}); 1714 (C=O); 1679 (C=C); 1465, 1453 (CH₂); 1249, 1082 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 203 (9000), 211 (7000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.70 (Me, с), 0.85-0.95 (4Me, м), 1.02 (Me, с), 1.55 и 1.63 (2Me при C²⁶, с и C²⁷, с), 4.30-4.60 (1H при C³, м), 4.95-5.25 (1H при C²⁴, м).

1-Адамантилметаноат эргостерина 106. Выход 91%, т. пл. 191-192°C. Найдено (%): C 84.04, H 10.51. Вычислено для C₃₉H₅₈O₂ (%): C 83.81, H 10.46. М: найдено 538.7, вычислено 558.9. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3040 (=CH); 2953, 2934, 2906, 2868, 2852 (CH_{Alk}); 1726 (C=O); 1682, 1651 (C=C); 1454 (CH₂); 1239, 1077 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (17000), 260 (7000), 270 (9000), 282 (9000), 294 (6000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.64 (Me, с), 0.80-1.05 (4Me, м), 1.09 (Me, с), 4.40-4.90 (1H при C³, м), 5.10-5.75 (4H при C⁶, C⁷, C²², C²³, м).

1-Адамантилметаноат эвгенола 116. Выход 79%, т. пл. 86-87°C. Найдено (%): C 77.52, H 8.18. Вычислено для C₂₁H₂₆O₃ (%): C 77.27, H 8.03. М: найдено 318.3, вычислено 326.4. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3070 (=CH); 3055, 3000 (CH_{Ar}); 2970, 2955, 2932, 2905, 2852 (CH_{Alk}); 1742 (C=O); 1640 (C=C); 1605, 1509, 1460, 1450, 1422 (Ar); 1286, 1261, 1219, 1197, 1186, 1149, 1054, 1036 (C-O); 909, 842 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (14000), 218 (8000), 272 (3000), 281 (3000). Спектр ПМР (δ ,

м.д., J/Гц): 3.35 (CH₂, д, ³J = 6.7), 3.79 (MeO, с), 4.90-5.25 (=CH₂, м), 5.70-6.25 (=CH, м), 6.60-7.00 (3H_{Ar}, м).

1-Адамантилметаноат ванилина 126. Выход 79%, т. пл. 118-119°C. Найдено (%): С 72.71, Н 7.11. Вычислено для C₁₉H₂₂O₄ (%): С 72.59, 7.05. М: найдено 303.1, вычислено 314.4. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3080, 3005 (CH_{Ar}); 2970, 2934, 2905, 2895, 2855, 2825 (CH_{Alk}); 1743, 1696 (C=O); 1601, 1593, 1508, 1469, 1454, 1425, 1379 (Ar); 1325, 1289, 1262, 1215, 1200, 1175, 1155, 1109, 1045 (C-O); 865, 850, 784, 760, 730, 675 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 205 (9000), 223 (14000), 260 (8000), 308 (3000). Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц): 3.89 (Me, с), 7.10-7.55 (3H_{Ar}, м), 9.94 (CHO, с).

1-Адамантилметаноат ваниляля 136. Выход 81%, т. пл. 106-107°C. Найдено (%): С 73.29, Н 7.43. Вычислено для C₂₀H₂₄O₄ (%): С 73.15, 7.37. М: найдено 321.5, вычислено 328.4. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3070, 3050, 2995 (CH_{Ar}); 2980, 2909, 2852, 2825 (CH_{Alk}); 1752, 1702 (C=O); 1601, 1585, 1506, 1475, 1455, 1430, 1395, 1380 (Ar); 1325, 1290, 1263, 1210, 1198, 1180, 1157, 1115, 1100, 1038 (C-O); 860, 850, 790, 780, 760, 740, 675 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 205 (9000), 2243 (134000), 260 (8000), 309 (3000). Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц): 1.41 (Me, т, ³J = 7.3), 4.12 (CH₂, к, ³J = 7.3), 7.10-7.55 (3H_{Ar}, м), 9.93 (CHO, с).

1-Адамантилметаноат тетрагидрофурилового спирта 146. Выход 79%, *d*₂₀²⁰ 1.0171, *n*_D²⁰ 1.5085. Найдено (%): С 73.02, Н 9.26. Вычислено для C₁₆H₂₄O₃ (%): С 72.69, Н 9.15. М: найдено 248.8, вычислено 264.4. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2955, 2940, 2906, 2852 (CH_{Alk}); 1728 (C=O); 1453 (CH₂); 1268, 1234, 1184, 1104, 1074, 1021 (C-O). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 215 (100). Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц): 1.50-2.25 [19H, (CH₂)₂ и Ad, м], 3.60-4.40 (5H, CHO и 2CH₂O, м).

1-Адамантилметаноат фурилового спирта 156. Выход 77%, *d*₂₀²⁰ 1.0510, *n*_D²⁰ 1.5240. Найдено (%): С 74.09, Н 7.93. Вычислено для C₁₆H₂₀O₃ (%): С 73.82, Н 7.74. М: найдено 251.1, вычислено 260.3. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3150, 3120 (CH_{Ar}); 2940, 2907, 2852 (CH_{Alk}); 1727 (C=O); 1678, 1656 (C=C); 1503, 1453 (Ar); 1323, 1268, 1230, 1184, 1152, 1103, 1069, 1016, 980, 955, 921 (C-O); 815, 741, 675, 600 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 218 (7000). Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц): 1.55-2.15 (15H, Ad, м), 5.02 (2H, CH₂O, с), 6.25-6.40 (2H, 2CH=, м), 7.35-7.45 (1H, =CHO, м).

Более подробно материалы подглавы 2.2. изложены в работах [15, 18].

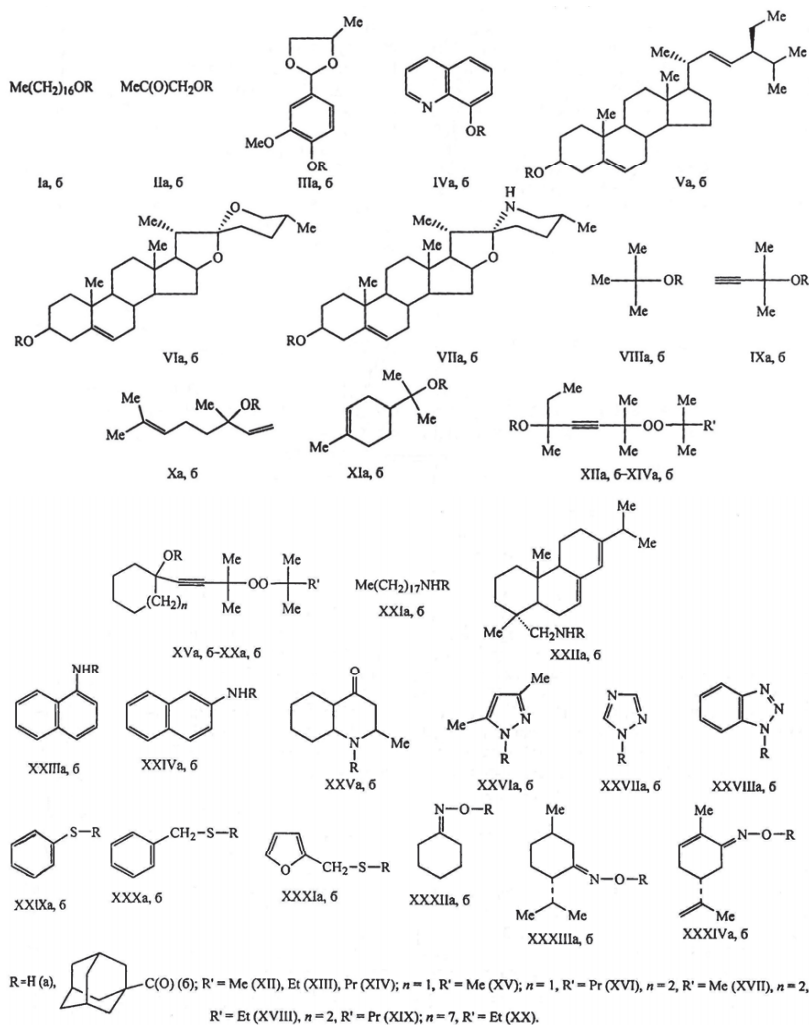
2.3. Производные 1-адамантанкарбоновой кислоты с функционально замещенными спиртами, фенолами, аминами, тиолами и оксимами кетонов

Постоянное увеличение количества работ, посвященных синтезу и изучению свойств производных адамантана связано с высокой биологической активностью этого типа соединений [213-228].

В работе [16] описано получение ряда сложных эфиров, амидов и тиозэфиров 1-адамантанкарбоновой кислоты. В качестве исходных реагентов для синтеза были выбраны функционально замещенные спирты и фенолы (Ia-Xa), амины (XXIa-XXVIIIa), тиолы (XXIXa-XXXIa) и оксимы кетонов (XXXIIa-XXXIVa). Соответствующие сложные эфиры (XXIXб-XXXIб) и эфиры оксимов кетонов (XXXIIб-XXXIVб) получали кипячением хлорангидрида 1-адамантанкарбоновой кислоты (XXXV) с соединениями (Ia-XXXIVa) в абсолютном бензоле в присутствии пиридина. Выход целевых продуктов (Iб-XXXIVб) составлял 70-95%.

Строение синтезированных производных 1-адамантанкарбоновой кислоты (Iб-XXXIVб) подтверждено данными элементного анализа, определением молекулярной массы методом криоскопии в бензоле, данными ИК, УФ и ПМР спектроскопии. Чистота полученных соединений составляла $98 \pm 1\%$.

Производные 1-адамантанкарбоновой кислоты (Iб-XXXIVб). 10 Ммоль соединений (Ia-XXXIVa) растворяли в 130 мл абсолютного бензола. Из полученного раствора отгоняли около 30 мл растворителя для азеотропного удаления остатков воды, адсорбированной исходными соединениями (Ia-XXXIVa). После охлаждения бензольного раствора к нему прибавляли в один прием 2 г (10 ммоль) хлорангидрида 1-адамантанкарбоновой кислоты (XXXV) и 1.2 г (15 ммоль) абсолютного пиридина. Смесь кипятили 8 ч, охлаждали. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат трижды промывали водой (3 x 50 мл), 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия (3 x 50 мл), сушили CaCl_2 . Осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли. Соединения (Iб, IVб-IXб, XXIб-XXIXб, XXXIIб, XXXIVб) очищали низкотемпературной кристаллизацией, соединения (IIб, IIIб, Xб-XXб, XXXб, XXXIб, XXXIIIб) – с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан.



1-Гептадецил-1-адамантанкарбоксилат 1б. Выход 3.81 г (91%), т. пл. 26-27°C (96%-ный этанол). ИК спектр, cm^{-1} : 2950, 2917, 2850 (CH_{Alk}); 1726 ($\text{C}=\text{O}$); 1473, 1452 (CH_2); 1240, 1084 ($\text{C}-\text{O}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (150), 218 (200). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.88 т (3H, Me, $^3J = 6.0$ Гц), 1.15-2.15 м [30H, (CH_2)₁₅], 1.60-2.10 м (15H, Ad), 4.04 т (2H, CH_2O , $^3J = 6.2$ Гц). Найдено, %: C 80.46, H 12.22. M 409.7. $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 80.32, H 12.04. M 418.7.

2-Оксопропил-1-адамантанкарбоксилат IIб. Выход 1.87 г (79%), d_{20}^{20} 0.9877, n_D^{20} 1.5035. ИК спектр, см^{-1} : 3000, 2940, 2907, 2852 (CH_{Alk}); 1728 (C=O); 1452, 1418 (CH_2); 1236, 1177, 1088 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (200), 255 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.60-2.10 м (15H, Ad), 2.15 с (3H, Me), 4.61 с (2H, CH_2). Найдено, %: C 71.28, H 8.63. M 230.4. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.16, H 8.53. M 236.3.

[4-(4-Метил-1,3-диоксолан-2-ил)-2-метоксифенил]-1-адамантанкарбоксилат IIб. Выход 2.68 г (72%), d_{20}^{20} 1.1123, n_D^{20} 1.5395. ИК спектр, см^{-1} : 3070, 3025 (CH_{Ar}); 2970, 2935, 2906, 2852 (CH_{Alk}); 1751 (C=O); 1603, 1509, 1453 (Ar); 1455, 1423 (CH_2); 1277, 1215, 1200, 1180, 1161, 1119, 1070, 1050, 1040, 1009, 978 (C-O); 850, 820, 780, 735, 675 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (9000), 220 (10000), 260 (4000), 277 (2000), 305 (1000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.20-1.45 м (1H, CHMe), 1.60-2.20 м (15H, Ad), 3.35-4.55 м (2H, CH_2), 3.83 с (3H, MeO), 5.78 с (1H, CHAr), 6.80-7.55 м (3H, C_6H_3). Найдено, %: C 71.11, H 7.67. M 363.0. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.95, H 7.58. M 372.5.

8-Хинолил-1-адамантанкарбоксилат IVб. Выход 2.49 г (81%), т. пл. 135-136°C (бензол, гексан). ИК спектр, см^{-1} : 3100, 3060, 3050, 3040, 3010 (CH_{Ar}); 2930, 2910, 2902, 2850 (CH_{Alk}); 1745 (C=O); 1650, 1625, 1590, 1570, 1498, 1430, 1390, 1360, 1310 (Ar); 1465, 1451 (CH_2); 1210, 1180, 1161, 1085 (C-O); 835, 810, 803, 783, 765, 753, 723, 705 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (15000), 227 (18000), 231 (18000), 280 (3000), 313 (2000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.55-2.35 м (15H, Ad), 7.00-8.95 м (6H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$). Найдено, %: C 78.22, H 7.03, N 4.23. M 296.9. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 78.15, H 6.89, N 4.56. M 307.4.

(24S)-Сигмаста-5,22-диен-3 β -ил-1-адамантанкарбоксилат Vб. Выход 4.60 г (80%), т. пл. 196-197°C (96%-ный этанол). ИК спектр, см^{-1} : 3030 ($=\text{CH}$); 2975, 2960, 2933, 2906, 2895, 2853, 2825 (CH_{Alk}); 1726 (C=O); 1670, 1640 (C=C); 1458 (CH_2); 1237, 1081 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 203 (9000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.71 с (3H, Me^{18}), 0.73-1.10 м (12H, Me^{21} , $\text{C}^{24}\text{CH}_2\text{Me}$, Me^{26} и Me^{27}), 1.04 с (3H, Me^{19}), 1.10-2.45 м (25H), 1.67-2.15 м (15H, Ad), 4.30-4.95 м (1H, C^3H), 4.97-5.45 м (3H, C^6H , C^{22}H и C^{23}H). Найдено, %: C 83.71, H 11.02. M 559.2. $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 83.57, H 10.87. M 574.9.

(25R)-Спирост-5-ен-3 β -ил-1-адамантанкарбоксилат VIб. Выход 4.67 г (81%), т. пл. 206-207°C (96%-ный этанол). ИК спектр, см^{-1} : 3030 ($=\text{CH}$); 2990, 2938, 2930, 2906, 2875, 2850 (CH_{Alk}); 1726 (C=O); 1660 (C=C); 1475, 1456 (CH_2); 1271, 1239, 1184, 1106, 1082, 1065, 1052, 1008, 899 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204

(4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.80 с (3H, Me¹⁸), 0.70-1.15 м (6H, 2Me), 1.05 с (3H, Me¹⁹), 1.15-2.40 м (24H), 1.60-2.10 м (15H, Ad), 3.15-4.75 м (4H, C³H, C¹⁶H и CH₂O), 5.25-5.45 м (1H, C⁶H). Найдено, %: C 79.27, H 9.91. *M* 552.3. C₃₈H₅₆O₄. Вычислено, %: C 79.12, H 9.78. *M* 576.9.

(25R)-Соласод-5-ен-3 β -ил-1-адамантанкарбоксилат VIIб. Выход 4.49 г (78%), т. пл. 129-130°C (96%-ный этанол). ИК спектр, см⁻¹: 3284 (NH); 3030 (=CH); 2929, 2907, 2851 (CH_{Alk}); 1726 (C=O); 1656 (C=C); 1453 (CH₂); 1268, 1236, 1103, 1184, 1077 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.83 с (3H, Me¹⁸), 0.85-1.10 м (6H, 2Me), 1.04 с (3H, Me¹⁹), 1.10-2.85 м (26H), 1.60-2.05 м (15H, Ad), 3.20-4.85 м (2H, C³H и C¹⁶H), 5.25-5.45 м (1H, C⁶H). Найдено, %: C 79.34, H 10.11, N 2.21. *M* 553.6. C₃₈H₅₇NO₃. Вычислено, %: C 79.26, H 9.98, N 2.43. *M* 575.9.

трет-Бутил-1-адамантанкарбоксилат VIIIб. Выход 1.84 г (78%), т. пл. 38-39°C (гексан). ИК спектр, см⁻¹: 3003, 2975, 2920, 2852, 2815 (CH_{Alk}); 1711 (C=O); 1478, 1454 (CH₂); 1265, 1166, 1104, 1080 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (250), 217 (200). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.43 с (9H, Me₃C), 1.65-2.15 м (15H, Ad). Найдено, %: C 76.41, H 10.34. *M* 220.8. C₁₅H₂₄O₂. Вычислено, %: C 76.23, H 10.23. *M* 236.4.

2-Метилбут-3-ин-2-ил-1-адамантанкарбоксилат IXб. Выход 2.29 г (93%), т. пл. 38-39°C (гексан). ИК спектр, см⁻¹: 3265 (\equiv CH); 2994, 2940, 2925, 2904, 2878 (CH_{Alk}); 2115 (C \equiv C); 1727 (C=O); 1474, 1452 (CH₂); 1271, 1246, 1138, 1107, 1077 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (200), 222 (150). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.66 с (6H, Me₂C), 1.65-2.15 м (15H, Ad), 2.50 м (1H, \equiv CH). Найдено, %: C 78.23, H 9.08. *M* 227.7. C₁₆H₂₂O₂. Вычислено, %: C 78.01, H 9.00. *M* 246.3.

3,7-Диметилокта-1,6-диен-3-ил-1-адамантанкарбоксилат Xб. Выход 2.75 г (87%), d_{20}^{20} 0.9415, n_D^{20} 1.4970. ИК спектр, см⁻¹: 3088 (=CH); 2969, 2940, 2907, 2852 (CH_{Alk}); 1726 (C=O); 1680, 1644 (C=C); 1453 (CH₂); 1269, 1236, 1103, 1077 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (10000), 212 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.52 с (6H, C⁷Me₂), 1.61 с (3H, C³Me), 1.60-2.20 м (19H, C⁴H₂, C⁵H₂ и Ad), 4.90-6.20 м (4H, C¹H₂, C²H и C⁶H). Найдено, %: C 79.96, H 10.25. *M* 307.2. C₂₁H₃₂O₂. Вычислено, %: C 79.70, H 10.19. *M* 316.5.

2-(4-Метилциклогекс-3-енил)пропан-2-ил-1-адамантанкарбоксилат XIб. Выход 2.82 г (89%), d_{20}^{20} 1.0426, n_D^{20} 1.5070. ИК спектр, см⁻¹: 3050 (=CH); 3002, 2975, 2955, 2935, 2906, 2851 (CH_{Alk}); 1722 (C=O); 1679 (C=C); 1427 (CH₂); 1268, 1242, 1133, 1103, 1078 (C-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д.,

J, Гц): 1.43 д (6H, CMe₂, ⁴J 2.1 Гц), 1.45 с (3H, Me), 1.55-2.75 м [7H, CH, CH₂ и (CH₂)₂], 1.65-2.15 м (15H, Ad), 5.40 с (1H, =CH). Найдено, %: C 80.03, H 10.32. *M* 308.4. C₂₁H₃₂O₂. Вычислено, %: C 79.70, H 10.19. *M* 316.5.

6-трет-Бутилперокси(3,6-диметилгепт-4-ин-3-ил)-1-адамантанкарбоксилат XIIб. Выход 2.81 г (72%), d_{20}^{20} 1.0435, n_D^{20} 1.4750. ИК спектр, см⁻¹: 2979, 2933, 2908, 2853 (CH_{Alk}); 1736 (C=O); 1454 (CH₂); 1235, 1159, 1102, 1073 (C-O), 870 (O-O). УФ-спектр (λ_{\max} , ε): 205 (200), 222 (150). Спектр ПМР (δ, м.д., J, Гц): 1.02 т (3H, MeCH₂, ³J 7.1 Гц), 1.25 с (9H, Me₃C), 1.46 с (6H, Me₂C), 1.56 к (2H, CH₂, ³J 7.1 Гц), 1.62 с (3H, MeCC≡C), 1.65-2.15 м (15H, Ad). Найдено, %: C 74.02, H 10.01. *M* 379.6. C₂₄H₃₈O₄. Вычислено, %: C 73.81, H 9.81. *M* 390.6.

(3,6-Диметил-6-трет-пентилпероксигепт-4-ин-3-ил)-1-адамантанкарбоксилат XIIIб. Выход 3.03 г (75%), d_{20}^{20} 1.0118, n_D^{20} 1.4740. ИК спектр, см⁻¹: 2978, 2934, 2908, 2853 (CH_{Alk}); 1736 (C=O); 1454 (CH₂); 1235, 1158, 1102, 1073 (C-O), 870 (O-O). УФ-спектр (λ_{\max} , ε): 205 (200), 221 (150). Спектр ПМР (δ, м.д., J, Гц): 0.90 т (3H, MeCH₂Me₂C, ³J 7.1 Гц), 1.02 т (3H, MeCH₂CC≡C, ³J 7.1 Гц), 1.21 с (6H, Me₂COO), 1.36-1.58 м (4H, 2CH₂), 1.45 с (6H, Me₂C), 1.62 с (3H, MeCC≡C), 1.70-2.10 м (15H, Ad). Найдено, %: C 74.41, H 10.08. *M* 392.8. C₂₅H₄₀O₄. Вычислено, %: C 74.22, H 9.96. *M* 404.6.

[3,6-Диметил-6-(1-диметилбутилперокси)гепт-4-ин-3-ил]-1-адамантанкарбоксилат XIVб. Выход 3.26 г (78%), d_{20}^{20} 0.9398, n_D^{20} 1.4740. ИК спектр, см⁻¹: 2980, 2955, 2935, 2908, 2855 (CH_{Alk}); 1736 (C=O); 1454 (CH₂); 1235, 1158, 1102, 1073 (C-O), 863 (O-O). УФ-спектр (λ_{\max} , ε): 206 (200), 222 (150). Спектр ПМР (δ, м.д., J, Гц): 0.91 т [3H, Me(CH₂)₂, ³J 6.4 Гц], 1.02 т (3H, MeCH₂CC≡C, ³J 7.1 Гц), 1.22 с (6H, Me₂COO), 1.30-1.55 м [6H, CH₂ и (CH₂)₂], 1.45 с (6H, Me₂C), 1.62 с (3H, MeCC≡C), 1.65-2.15 м (15H, Ad). Найдено, %: C 74.70, H 10.24. *M* 407.3. C₂₆H₄₂O₄. Вычислено, %: C 74.60, H 10.11. *M* 418.6.

[1-(3-Метил-3-трет-бутилпероксибут-1-инил)-1-циклогексил]-1-адамантанкарбоксилат XVб. Выход 3.04 г (73%), d_{20}^{20} 1.0107, n_D^{20} 1.4895. ИК спектр, см⁻¹: 2981, 2934, 2908, 2854 (CH_{Alk}); 1735 (C=O); 1453 (CH₂); 1230, 1186, 1158, 1103, 1072 (C-O), 875 (O-O). УФ-спектр (λ_{\max} , ε): 205 (200), 221 (150). Спектр ПМР (δ, м.д., J, Гц): 1.25 с (9H, Me₃C), 1.46 с (6H, Me₂C), 1.37-2.40 м [25H, (CH₂)₅ и Ad]. Найдено, %: C 75.14, H 9.83. *M* 404.9. C₂₆H₄₀O₄. Вычислено, %: C 74.96, H 9.68. *M* 416.6.

{1-[3-Метил-3-(1,1-диметилбутилперокси)бут-1-инил]-1-циклогексил}-1-адамантанкарбоксилат XVIб. Выход 3.16 г (71%), d_{20}^{20} 1.0109,

n_D^{20} 1.4900. ИК спектр, см^{-1} : 2982, 2955, 2933, 2908, 2853 (CH_{Alk}); 1735 (C=O); 1453 (CH_2); 1229, 1183, 1156, 1103, 1071 (C-O), 874 (O-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (200), 222 (150). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.89 т (3H, Me, ^3J 6.5 Гц), 1.22 с (6H, Me_2COO), 1.35-1.55 м (4H, 2CH_2), 1.48 с (6H, Me_2C), 1.65-2.05 м [25H, $(\text{CH}_2)_5$ и Ad]. Найдено, %: C 75.91, H 10.14. M 423.5. $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 75.63, H 9.97. M 444.7.

[1-(3-Метил-3-трет-бутилпероксибут-1-инил)-1-циклогептил]-1-адамантанкарбоксилат XVIIб. Выход 3.10 г (72%), d_{20}^{20} 1.0416, n_D^{20} 1.4920. ИК спектр, см^{-1} : 2980, 2955, 2935, 2907, 2853 (CH_{Alk}); 1735 (C=O); 1453 (CH_2); 1234, 1181, 1156, 1103, 1073 (C-O), 870 (O-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (200), 222 (150). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.25 с (9H, Me_3C), 1.46 с (6H, Me_2C), 1.40-2.30 м [27H, $(\text{CH}_2)_6$ и Ad]. Найдено, %: C 75.62, H 10.00. M 414.2. $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 75.31, H 9.83. M 430.6.

[1-(3-Метил-3-трет-пентилпероксибут-1-инил)-1-циклогептил]-1-адамантанкарбоксилат XVIIIб. Выход 3.25 г (73%), d_{20}^{20} 1.0085, n_D^{20} 1.4925. ИК спектр, см^{-1} : 2982, 2935, 2908, 2854 (CH_{Alk}); 1734 (C=O); 1454 (CH_2); 1233, 1182, 1157, 1103, 1072 (C-O), 872 (O-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (200), 223 (150). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.89 т (3H, Me, ^3J 6.8 Гц), 1.21 с (6H, Me_2COO), 1.42-2.24 м [29H, CH_2 , $(\text{CH}_2)_6$ и Ad], 1.45 с (6H, Me_2C). Найдено, %: C 75.88, H 10.20. M 422.7. $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 75.63, H 9.97. M 444.7.

{1-[3-Метил-3-(1,1-диметилбутилперокси)бут-1-инил]-1-циклогептил}-1-адамантанкарбоксилат XIXб. Выход 3.49 г (76%), d_{20}^{20} 1.0210, n_D^{20} 1.4930. ИК спектр, см^{-1} : 2983, 2945, 2920, 2851 (CH_{Alk}); 1735 (C=O); 1453 (CH_2); 1235, 1183, 1158, 1103, 1073 (C-O), 871 (O-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (200), 223 (150). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.91 т (3H, Me, ^3J 6.4 Гц), 1.22 с (6H, Me_2COO), 1.35-1.55 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.45 с (6H, Me_2C), 1.55-2.05 м [27H, $(\text{CH}_2)_6$ и Ad]. Найдено, %: C 76.12, H 10.27. M 430.4. $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 75.94, H 10.11. M 458.7.

1-(3-Метил-3-трет-пентилпероксибут-1-инил)-1-циклододецил-1-адамантанкарбоксилат XXб. Выход 3.60 г (70%), d_{20}^{20} 0.9906, n_D^{20} 1.5065. ИК спектр, см^{-1} : 2970, 2925, 2851 (CH_{Alk}); 1732 (C=O); 1470, 1454 (CH_2); 1235, 1182, 1155, 1103, 1073 (C-O), 870 (O-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (200), 222 (150). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.91 т (3H, Me, ^3J 6.9 Гц), 1.20 с (6H, Me_2COO), 1.00-2.55 м [39H, CH_2 , $(\text{CH}_2)_{11}$ и Ad], 1.48 с (6H, Me_2C). Найдено, %: C 77.23, H 10.64. M 490.7. $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 77.00, H 10.57. M 514.8.

N-Октадецил-1-адамантанкарбоксамид XXIб. Выход 3.93 г (91%), т. пл. 68-69°C (96%-ный этанол). ИК спектр, см^{-1} : 3308 (NH); 2955, 1916, 2850 (CH_{Alk}); 1632, 1543 (C=O); 1473 (CH_2). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (1200). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.91 т (3H, Me, ^3J 6.4 Гц), 1.10-1.50 м [32H , (CH_2) $_{16}$], 1.60-2.10 м (15H, Ad), 3.23 к (2H, CH_2N , ^3J 6.4 Гц), 5.52 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 80.93, H 12.48, N 2.97. *M* 411.5. $\text{C}_{29}\text{H}_{53}\text{NO}$. Вычислено, %: C 80.68, H 12.37, N 3.24. *M* 431.7.

N-(18-Абиетинил)-1-адамантанкарбоксамид XXIIб. Выход 3.64 г (81%), т. пл. 212-213°C (гексан). ИК спектр, см^{-1} : 3378 (NH); 3030 ($=\text{CH}$); 2975, 2952, 2935, 2902, 2847 (CH_{Alk}); 1630, 1522 (C=O); 1450 (CH_2). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (10000), 235 (19000), 243 (19000), 250 (13000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.82 с (3H, C^{12}Me), 0.83 д (6H, Me_2C , ^3J 2.2 Гц), 0.93 с (3H, C^1Me), 1.00-2.10 м (15H), 1.60-1.90 м (15H, Ad), 3.70-4.00 м (2H, CH_2N), 5.40-5.70 м (3H, NH и $2\text{C}=\text{CH}$). Найдено, %: C 83.03, H 10.70, N 2.88. *M* 422.5. $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{NO}$. Вычислено, %: C 82.79, H 10.53, N 3.11. *M* 449.7.

N-(1-Нафтил)-1-адамантанкарбоксамид XXIIIб. Выход 2.78 г (91%), т. пл. 263-264°C (бензол). ИК спектр, см^{-1} : 3284 (NH); 3095, 3051, 3005 (CH_{Ar}); 2901, 2846 (CH_{Alk}); 1641, 1520 (C=O); 1596, 1500 (Ar); 1449 (CH_2); 790, 773, 768 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 223 (54000), 290 (6000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.60-2.25 м (15H, Ad), 7.20-7.95 м (8H, NH и C_{10}H_7). Найдено, %: C 82.71, H 7.72, N 4.33. *M* 291.3. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено, %: C 82.59, H 7.59, N 5.59. *M* 305.4.

N-(2-Нафтил)-1-адамантанкарбоксамид XXIVб. Выход 2.84 г (93%), т. пл. 182-183°C (бензол). ИК спектр, см^{-1} : 3303 (NH); 3095, 3055, 3030 (CH_{Ar}); 2900, 2849 (CH_{Alk}); 1651, 1542 (C=O); 1600, 1583, 1500 (Ar); 1470, 1449, 1430 (CH_2); 811, 748, 680 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 222 (31000), 242 (57000), 251 (46000), 251 (46000), 270 (11000), 290 (12000), 296 (11000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.75-2.30 м (15H, Ad), 7.25-8.30 м (8H, NH и C_{10}H_7). Найдено, %: C 82.74, H 7.70, N 4.30. *M* 292.9. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено, %: C 82.59, H 7.59, N 5.59. *M* 305.4.

1-(1-Адамантилкарбонил)-2е-метилпергидро-4-хинолинон XXVб. Выход 2.54 г (77%), т. пл. 165-166°C (гексан). ИК спектр, см^{-1} : 2927, 2905, 2850 (CH_{Alk}); 1716, 1606 (C=O); 1454 (CH_2). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 211 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.00-2.90 м [11H, 3CH и (CH_2) $_4$], 1.63 д (3H, Me, ^3J 7.4 Гц), 1.65-2.15 м (15H, Ad), 3.70-4.05 м и 4.65-5.10 м [2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$]. Найдено, %: C 76.72, H 9.61, N 4.04. *M* 318.3. $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76.55, H 9.48, N 4.25. *M* 329.5.

1-Адамантил-3,5-диметил-1H-пиразол-1-илметанон XXVI6. Выход 2.45 г (95%), т. пл. 105-106°C (гексан). ИК спектр, см^{-1} : 3165, 3135, 3110 (CH_{Ar}); 2970, 2935, 2905, 2850 (CH_{Alk}); 1710, 1584 (C=O); 1479, 1454, 1413, 1373, 1330, 1306 (Ar); 926, 805, 762, 724, 673 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 202 (4000), 242 (15000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.65-2.40 м (15H, Ad), 2.23 с (3H, Me), 2.49 с (3H, Me), 5.85 с (1H, =CH). Найдено, %: C 74.66, H 8.69, N 10.70. *M* 243.2. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 74.38, H 8.58, N 10.84. *M* 258.4.

1-Адамантил-1H-1,2,4-триазол-1-илметанон XXVII6. Выход 1.76 г (76%), т. пл. 126-127°C (гексан). ИК спектр, см^{-1} : 3141, 3118 (CH_{Ar}); 2971, 2908, 2862, 2848 (CH_{Alk}); 1733, 1523 (C=O); 1453, 1392, 1360, 1343, 1275, 1215 (Ar); 922, 903, 828, 805, 767, 720, 676, 668, 625 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 222 (9000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.75-2.35 м (15H, Ad), 8.01 с (1H, =CH), 8.89 с (1H, =CH). Найдено, %: C 67.80, H 7.53, N 17.88. *M* 219.5. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 67.51, H 7.41, N 18.17. *M* 231.3.

1-Адамантил-1H-1,2,3-бензтриазол-1-илметанон XXVIII6. Выход 2.25 г (80%), т. пл. 126-127°C (бензол, гексан). ИК спектр, см^{-1} : 3125, 3090, 3055, 3030 (CH_{Ar}); 2970, 2950, 2911, 2852 (CH_{Alk}); 1719 (C=O); 1605, 1595, 1485, 1449, 1345, 1309, 1282 (Ar); 927, 825, 804, 772, 750, 680, 640 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (10000), 220 (19000), 257 (9000), 298 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.75-2.55 м (15H, Ad), 7.25-8.35 м (4H, C_6H_4). Найдено, %: C 72.84, H 7.02, N 14.61. *M* 263.9. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 72.57, H 6.81, N 14.93. *M* 281.4.

Фенил-1-адамантанкарботиоат XXIX6. Выход 2.45 г (90%), т. пл. 54-55°C (гексан). ИК спектр, см^{-1} : 3075, 3055, 3005 (CH_{Ar}); 2980, 2906, 2850 (CH_{Alk}); 1693 (C=O); 1580, 1475, 1450, 1439 (Ar); 916, 793, 753, 742, 705, 685, 674 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (21000), 218 (15000), 234 (9000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.70-2.15 м (15H, Ad), 7.38 с (5H, C_6H_5). Найдено, %: C 75.18, H 7.44, S 11.53. *M* 261.8. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{OS}$. Вычислено, %: C 74.96, H 7.40, S 11.71. *M* 272.4.

Бензил-1-адамантанкарботиоат XXX6. Выход 2.29 г (80%), d_{20}^{20} 1.1987, n_D^{20} 1.5825. ИК спектр, см^{-1} : 3090, 3062, 3028 (CH_{Ar}); 2940, 2906, 2850 (CH_{Alk}); 1672 (C=O); 1602, 1495, 1452 (Ar); 927, 823, 798, 764, 699, 677 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (7000), 212 (8000), 218 (7000), 232 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.65-2.15 м (15H, Ad), 4.07 с (2H, CH_2), 7.26 с (5H, C_6H_5). Найдено, %: C 75.71, H 7.92, S 10.94. *M* 272.1. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{OS}$. Вычислено, %: C 75.48, H 7.74, S 11.19. *M* 286.4.

Фурфурил-1-адамантанкарботиоат XXXI6. Выход 2.18 г (79%), d_{20}^{20} 1.0708, n_D^{20} 1.5525. ИК спектр, см^{-1} : 3147, 3118 (CH_{Ar}); 2930, 2906, 2851 (CH_{Alk});

1676 (C=O); 1595, 1502, 1452 (Ar); 885, 822, 798, 764, 736, 677, 598 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 225 (13000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.60-2.25 м (15H, Ad), 4.09 с (2H, CH₂), 5.90-6.40 м, 7.20-7.45 м (3H, C₄H₃O). Найдено, %: C 69.64, H 7.38, S 11.27. *M* 261.0. C₁₆H₂₀O₂S. Вычислено, %: C 69.53, H 7.29, S 11.60. *M* 276.4.

О-(1-Адамантилкарбонил)циклогексаноноксим XXXIIб. Выход 2.23 г (81%), т. пл. 65-66°C (гексан). ИК спектр, см⁻¹: 2932, 2905, 2851 (CH_{Alk}); 1747 (C=O); 1640 (C=N); 1451 (CH₂); 1293, 1056 (C-O); 867 (N-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.55-2.15 м [21H, (CH₂)₃ и Ad], 2.25-2.67 м (4H, 2CH₂). Найдено, %: C 74.33, H 9.21, N 4.87. *M* 261.4. C₁₇H₂₅NO₂. Вычислено, %: C 74.14, H 9.15, N 5.09. *M* 275.4.

О-(1-Адамантилкарбонил)-транс-п-ментоноксим XXXIIIб. Выход 2.62 г (79%), d_{20}^{20} 1.0009, n_D^{20} 1.5170. ИК спектр, см⁻¹: 2955, 2935, 2907, 2820, 2852 (CH_{Alk}); 1752 (C=O); 1629 (C=N); 1453 (CH₂); 1207, 1056 (C-O); 875 (N-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 0.80-1.00 м (9H, 3Me), 1.00-3.00 м (8H), 1.65-2.10 м (15H, Ad). Найдено, %: C 76.21, H 10.23, N 4.06. *M* 320.8. C₂₁H₃₃NO₂. Вычислено, %: C 76.09, H 10.03, N 4.23. *M* 331.5.

О-(1-Адамантилкарбонил)карбоноксим XXXIVб. Выход 2.69 г (82%), т. пл. 78-79°C (гексан). ИК спектр, см⁻¹: 3080, 3030 (=CH); 2960, 2926, 2903, 2851 (CH_{Alk}); 1747 (C=O); 1644, 1582 (C=C и C=N); 1452, 1440 (CH₂); 1205, 1180, 1054 (C-O); 895 (N-O). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (8000), 242 (16000). Спектр ПМР (δ , м.д., J, Гц): 1.60-3.25 м (26H), 4.70-4.85 м (2H, =CH₂), 6.10-6.35 м (1H, =CH). Найдено, %: C 77.18, H 9.12, N 3.99. *M* 320.6. C₂₁H₂₉NO₂. Вычислено, %: C 77.03, H 8.93, N 4.28. *M* 327.5. Рис. 2.

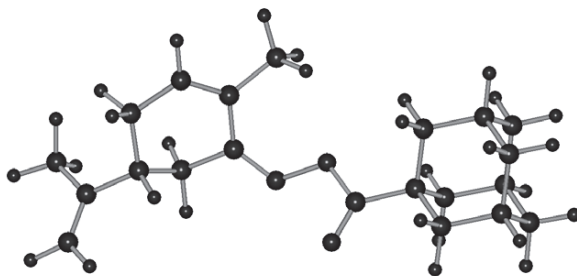


Рис. 2. МПДП ПМЗ модель соединения (XXXIVб), теплота образования

$H_f = -42.4$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.1$ Дб.

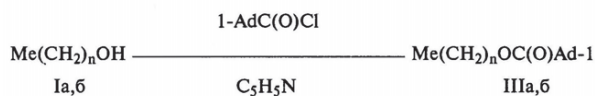
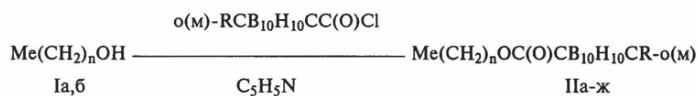
Более подробно материалы подглавы 2.3. изложены в работе [16].

2.4. Длинноцепные сложные эфиры карборан-, адамантан- и бифенилдикарбоновых и карбоновых кислот

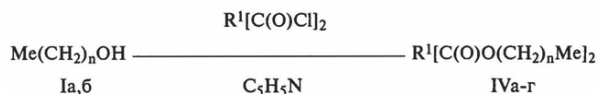
Длинноцепные сложные эфиры на основе карборанкарбоновых [79, 80], адамантанкарбоновых [5, 11, 12] и 4,4¹-бифенилдикарбоновых кислот представляют интерес как для изучения их биологической активности, так и поверхностно-активных свойств [229-231].

В работе [13] описан способ синтеза длинноцепных сложных эфиров на основе 1-пентадеканола (Ia), 1-гексащдеканола (Iб) и хлорангидридов *о*-(*м*)-карборан-1-карбоновых, изопропил-С(7)-замещенных *о*-(*м*)-карборан-1-карбоновых, 1-адамантанкарбоновой, *м*-карборан-1,7-дикарбоновой и 4,4¹-бифенилдикарбоновых кислот. Реакции проводили в среде диэтилового эфира в присутствии пиридина с использованием методики, разработанной для получения пероксисодержащих сложных эфиров карборанкарбоновых и карборанилуксусных кислот [94]. Сложные эфиры (IIa-ж, IIIa, б) и диэфиры (IVa-г) были получены с препаративными выходами 70-93%, их очищали низкотемпературной кристаллизацией из метанола.

Сложные эфиры (IIa-ж, IIIa, б, IVa-г) представляют собой легкоплавкие белые кристаллические соединения, хорошо растворимые в гексане, бензоле, диэтиловом эфире и хлороформе. Эти соединения плохо растворимы в метаноле и этаноле. Физико-химические константы, выходы и данные элементного анализа полученных соединений (IIa-ж, IIIa, б, IVa-г) представлены в (Таблице 4), данные ПМР спектров – в (Таблице 5), ИК спектров – в (Таблице 6), (Рис. 3).



I, III, *n* = 14 (а), 15 (б); II, *n* = 14 (а, в, е), 15 (б, г, д, ж), R = *о*-H (а, б), *м*-H (в, г), *о*-CHMe₂ (д), *м*-CHMe₂ (е,ж); Ad = C₁₀H₁₅ (1-адамантил)



IV, R¹ = *м*-CB₁₀H₁₀C, *n* = 14 (а), 15(б), R¹ = 4,4¹-C₆H₄-C₆H₄, *n* = 14 (в), 15 (г).

Т а б л и ц а 4. Свойства сложных эфиров (IIa-ж, IIIa, б, IVa-г).

Номер соединения	Выход, %	T _{пл} , °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			М	
			С	Н	В		С	Н	В	найденно	вычислено
IIa	77	19–20	54,66	10,81	26,80	C ₁₈ H ₄₂ B ₁₀ O ₂	54,24	10,62	27,12	382,3	398,6
IIб	79	26–27	55,81	10,93	25,84	C ₁₉ H ₄₄ B ₁₀ O ₂	55,30	10,75	26,20	391,7	412,7
IIв	76	41–42	54,68	10,87	26,83	C ₁₈ H ₄₂ B ₁₀ O ₂	54,24	10,62	27,12	384,1	398,7
IIг	81	48–49	55,79	10,90	25,81	C ₁₉ H ₄₄ B ₁₀ O ₂	55,30	10,75	26,20	392,5	412,7
IIд	82	29–30	58,54	11,22	23,32	C ₂₂ H ₅₀ B ₁₀ O ₂	58,11	11,08	23,77	438,0	454,7
IIе	72	5–6	57,82	11,34	24,09	C ₂₁ H ₄₈ B ₁₀ O ₂	57,23	10,98	24,53	421,9	440,7
IIж	70	19–20	58,60	11,38	23,22	C ₂₂ H ₅₀ B ₁₀ O ₂	58,11	11,08	23,77	430,2	454,7
IIIa	88	18–19	80,13	12,14	—	C ₂₆ H ₄₆ O ₂	79,94	11,87	—	377,4	390,6
IIIб	93	25–26	80,43	12,09	—	C ₂₇ H ₄₈ O ₂	80,14	11,96	—	381,5	404,7
IVa	77	26–27	63,01	11,43	16,13	C ₃₄ H ₇₂ B ₁₀ O ₄	62,53	11,11	16,55	633,8	653,0
IVб	82	23–24	63,87	11,44	15,34	C ₃₆ H ₇₆ B ₁₀ O ₄	63,49	11,25	15,87	665,3	681,1
IVв	84	84–85	80,19	10,91	—	C ₄₄ H ₇₀ O ₄	79,71	10,64	—	644,1	663,0
IVг	86	89–90	80,43	11,03	—	C ₄₆ H ₇₄ O ₄	79,95	10,79	—	673,2	691,1

Т а б л и ц а 5. Данные ЯМР ¹H спектров сложных эфиров (IIa-ж, IIIa, б, IVa-г)

Номер соединения	Спектры ЯМР ¹ H, δ, м. д.
IIa	0.89 т (3H, Me), 1.15–1.80 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 4.07 уш. с (1H, CH), 4.24 т (2H, CH ₂ O)
IIб	0.88 т (3H, Me), 1.10–1.80 м [28 H, (CH ₂) ₁₄], 4.07 уш. с (1H, CH), 4.23 т (2H, CH ₂ O)
IIв	0.88 т (3H, Me), 1.10–1.75 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 3.00 уш. с (1H, CH), 4.11 т (2H, CH ₂ O)
IIг	0.88 т (3H, Me), 1.10–1.95 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 3.00 уш. с (1H, CH), 4.11 т (2H, CH ₂ O)
IIд	0.92 т (3H, Me), 1.23 д (6H, Me ₂ C), 1.15–1.80 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 2.41 квин (1H, CH), 4.28 т (2H, CH ₂ O)
IIе	0.89 т (3H, Me), 1.06 д (6H, Me ₂ C), 1.15–1.75 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 2.05–2.45 (1H, CH), 4.11 т (2H, CH ₂ O)
IIж	0.89 т (3H, Me), 1.06 д (6H, Me ₂ C), 1.15–1.80 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 2.05–2.45 (1H, CH), 4.11 т (2H, CH ₂ O)
IIIa	0.89 т (3H, Me), 1.15–1.65 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 1.65–2.10 м [15H, Adj], 4.03 т (2H, CH ₂ O)
IIIб	0.89 т (3H, Me), 1.15–1.60 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.60–2.10 м [15H, Adj], 4.03 т (2H, CH ₂ O)
IVa	0.89 т (6H, 2Me), 1.10–1.80 м [52H, 2(CH ₂) ₁₃], 4.13 т (4H, 2CH ₂ O)
IVб	0.89 т (6H, 2Me), 1.15–1.90 м [56H, 2(CH ₂) ₁₄], 4.13 т (4H, 2CH ₂ O)
IVв	0.89 т (6H, 2Me), 1.15–1.95 м [52H, 2(CH ₂) ₁₃], 4.36 т (4H, 2CH ₂ O), 7.60–8.20 т (8H, 2C ₆ H ₄)
IVг	0.89 т (6H, 2Me), 1.10–1.95 м [56H, 2(CH ₂) ₁₄], 4.35 т (4H, 2CH ₂ O), 7.60–8.20 т (8H, 2C ₆ H ₄)

Т а б л и ц а 6. Данные ИК спектров сложных эфиров (IIa-ж, IIIa, б, IVa-г)

Номер соединения	ИК спектр, ν, см ⁻¹
IIa	3080 (CH _{карб}); 2955, 2920, 2850 (CH _{алк}); 2625, 2605, 2580 (BH); 1745 (C = O); 1470 (CH ₂); 1285 (C-O); 720 (Карб)
IIб	3080 (CH _{карб}); 2955, 2920, 2850 (CH _{алк}); 2625, 2605, 2575 (BH); 1745 (C = O); 1470 (CH ₂); 1285 (C-O); 720 (Карб)
IIв	3060 (CH _{карб}); 2960, 2920, 2850 (CH _{алк}); 2620, 2580 (BH); 1730 (C = O); 1470 (CH ₂); 1280, 1260, 1250 (C-O); 730 (Карб)
IIг	3055 (CH _{карб}); 2950, 2920, 2850 (CH _{алк}); 2640, 2625, 2610, 2575 (BH); 1765 (C = O); 1470 (CH ₂); 1280, 1260, 1250 (C-O); 725 (Карб)
IIд	2950, 2920, 2850 (CH _{алк}); 2655, 2640, 2620, 2580 (BH); 1745 (C = O); 1470 (CH ₂); 1265, 1255 (C-O); 720, 730 (Карб)
IIе	2955, 2925, 2855 (CH _{алк}); 2615 (BH); 1750 (C = O); 1470 (CH ₂); 1260 (C-O); 740, 725 (Карб)
IIж	2955, 2925, 2855 (CH _{алк}); 2615 (BH); 1745 (C = O); 1470 (CH ₂); 1265 (C-O); 740, 720 (Карб)
IIIa	2920, 2850 (CH _{алк}); 1730 (C = O); 1465, 1455 (CH ₂); 1265, 1240 (C-O)
IIIб	2925, 2855 (CH _{алк}); 1730 (C = O); 1470, 1455 (CH ₂); 1270, 1235 (C-O)
IVa	2955, 2920, 2850 (CH _{алк}); 2620, 2600, 2585 (BH); 1745 (C = O); 1470 (CH ₂); 1270 (C-O); 740, 720 (Карб)
IVб	2955, 2925, 2855 (CH _{алк}); 2620 (BH); 1750 (C = O); 1470 (CH ₂); 1260 (C-O); 740, 720 (Карб)
IVв	3090, 3065 (CH _{ар}); 2955, 2920, 2870, 2850 (CH _{алк}); 1710 (C = O); 1610 (Ar); 1470 (CH ₂); 1280, 1125 (C-O); 845, 755 (CH _{ар})
IVг	3090, 3065 (CH _{ар}); 2955, 2915, 2870, 2850 (CH _{алк}); 1720 (C = O); 1610 (Ar); 1480, 1470 (CH ₂); 1290, 1125 (C-O); 845, 750 (CH _{ар})

о-(IIа, б)- или *м*-(IIв, г)-Карбораноилокси-, 2-изопропил-*о*-карбораноилокси-(IIд), 7-изопропил-*м*-карбораноилокси-(IIе, ж), 1-адамантоилокси-(IIIа, б)-1-пентадеканы (II, IIIа, в, е) или –гексадеканы (II, IIIб, г, д, ж). К раствору 0.01 моль спирта (Iа, б) в 50 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли при 0-5°C раствор 0.01 моль соответствующего хлорангидрида карбоновой кислоты в 20 мл абсолютного диэтилового эфира и к полученной смеси при энергичном перемешивании прибавляли раствор 0.01 моль пиридина в 5 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали при 20-23°C 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат разбавляли эфиром, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Остаток перекристаллизовывали из абсолютного метанола.

м-Карборан-1,7-диоил-(IVа, б)- или 4,4'-бифенилдиоил-(IVв, г)-1-дипентадеканы (IVа, в) или –дигексадеканы (IVб, г). Получали аналогично методу получения эфиров (IIа-ж, IIIа, б). К раствору 0.02 моль спирта (Iа, б) прибавляли раствор 0.01 моль соответствующего дихлорангидрида и 0.02 моль пиридина. Выделение целевых диэфиров проводили аналогично.

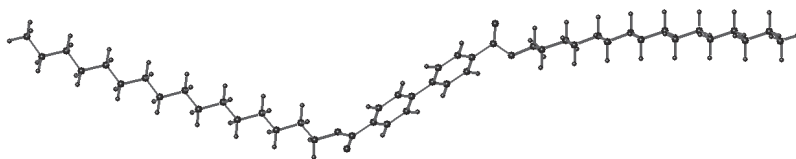


Рис. 3. МПДП ПМЗ модель соединения (IVг), теплота образования

$H_f = -277.6$ кКал/моль; дипольный момент $D = 1.1$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 2.4. изложены в работе [13].

2.5. Эфиры дегидроабетиновой и 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот

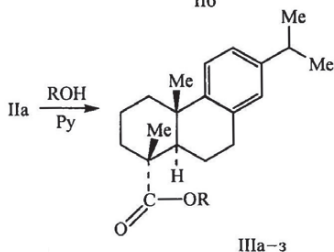
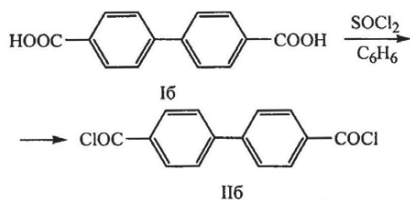
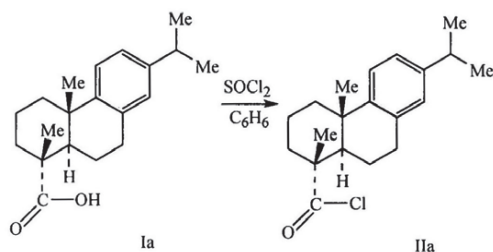
В работе [17] описан метод синтеза функционально замещенных сложных эфиров дегидроабетиновой и 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот (IIIa-з, IVa-и), а также пероксиэфиров (IVк-м), полученных реакцией хлорангидридов дегидроабетиновой и 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот (IIa, б) с соответствующими спиртами, фенолами и гидропероксидами в среде диэтилового эфира в присутствии пиридина [94]. Реакция протекает в мягких условиях при комнатной температуре и не требует длительного перемешивания, нагревания или охлаждения, позволяет смешивать требуемые ингредиенты в произвольном порядке за 24-36 ч с препаративными выходами сложных эфиров и пероксиэфиров (IIIa-з, IVa-м) 77-91% (в пересчете на очищенный целевой продукт (Таблица 7).

Хлорангидрид дегидроабетиновой кислоты (IIa) легко вступает в реакцию этерификации с первичными и вторичными спиртами, тогда как дихлорангидрид 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислоты (IIб) взаимодействует в мягких условиях только с первичными спиртами, фенолами и гидропероксидами [2, 232, 233]. Для введения в реакцию дихлорангидрида (IIб) со вторичными и третичными спиртами (Va-г) последние были вначале превращены в алкоholes лития (VIa-г) действием бутиллития в среде бензола. Алкоholes лития (VIa-г) являются реакционноспособными соединениями [160, 170, 171] и легко взаимодействуют с дихлорангидридом (IIб) с образованием соответствующих эфиров (VIIa-г) с выходами 79-81% (Рис. 4).

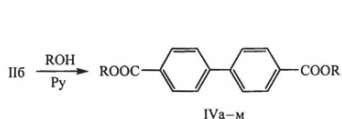
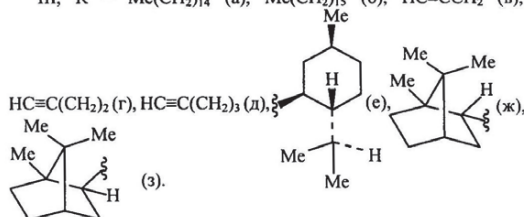
Сложные эфиры и пероксиэфиры представляют собой бесцветные вязкие жидкости (IIIa-e, VIIa) или кристаллические соединения (IIIж, з, IVa-м, VIIб-г). Свойства синтезированных соединений приведены в (Таблице 7), данные ПМР и ИК спектров, подтверждающие строение синтезированных соединений [234, 235], представлены в (Таблицах 8 и 9).

Хлорангидриды дегидроабетиновой и 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот (IIa, б) получали кипячением соответствующих кислот (Ia, б) с 1.5- [для соединения (Ia)] или 3-х кратным [для соединения (Iб)] избытком SOCl_2 в бензоле [236].

Гидропероксиды получали по методикам, приведенным в работе [171].



III, R = Me(CH₂)₁₄ (a), Me(CH₂)₁₅ (б), HC≡CCH₂ (в),



IV, R = Me(CH₂)₉ (a), Me(CH₂)₁₄ (б), Me(CH₂)₁₅ (в), Me(CH₂)₁₆ (г), HC≡CCH₂ (а), HC≡C(CH₂)₂ (е), HC≡C(CH₂)₃ (ж),

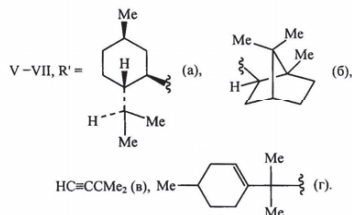
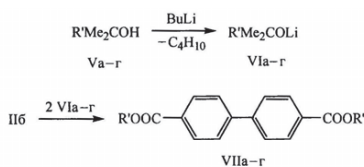
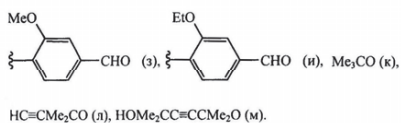


Таблица 7.
Свойства сложных эфиров (IIIа-з, IVа-и, VIIа-г) и пероксифиров (IVк-м).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
			С	Н		С	Н	найденно	вычислено
IIIа ^г	80	—	82.58	11.67	C ₃₃ H ₃₈ O ₂	82.29	11.44	498.6	510.8
IIIб ^б	83	—	82.61	11.70	C ₃₈ H ₆₀ O ₂	82.38	11.52	508.4	524.9
IIIв ^б	79	—	81.92	9.44	C ₂₃ H ₃₀ O ₂	81.61	9.16	320.0	338.5
IIIг ^г	81	—	82.04	9.46	C ₂₄ H ₃₂ O ₂	81.77	9.15	338.1	352.5
IIIд ^б	82	—	82.28	9.71	C ₂₅ H ₃₄ O ₂	81.92	9.55	352.3	366.5
IIIе ^б	78	—	82.44	10.71	C ₃₀ H ₄₆ O ₂	82.14	10.57	420.7	438.7
IIIж	79	145–146	82.60	10.32	C ₃₀ H ₄₄ O ₂	82.52	10.16	421.8	436.7
IIIз	77	152–153	82.63	10.28	C ₃₀ H ₄₄ O ₂	82.52	10.16	420.0	436.7
IVа	81	63–64	78.44	9.78	C ₃₄ H ₅₀ O ₄	78.12	9.64	508.2	522.8
IVб	84	84–85	80.19	10.91	C ₄₄ H ₇₀ O ₄	79.71	10.64	644.1	663.0
IVв	86	89–90	80.43	11.03	C ₄₆ H ₇₄ O ₄	79.93	10.79	673.2	691.1
IVг	83	64–65	80.40	11.20	C ₄₈ H ₇₈ O ₄	80.17	10.93	698.0	719.1
IVд	91	135–136	75.51	4.61	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	75.46	4.43	306.9	318.3
IVе	90	116–117	76.48	5.44	C ₂₂ H ₁₆ O ₄	76.29	5.24	310.2	346.4
IVж	80	79–80	77.18	6.19	C ₂₄ H ₂₂ O ₄	76.99	5.92	360.4	374.4
IVз	81	176–177	70.71	4.52	C ₃₀ H ₂₂ O ₈	70.58	4.34	492.3	510.5
IVи	82	144–145	71.50	5.01	C ₃₂ H ₂₆ O ₈	71.37	4.87	519.1	538.6
IVк	81	121–122	68.45	6.91	C ₂₂ H ₂₀ O ₆	68.38	6.78	367.9	386.4
IVл	80	95–96	71.22	5.70	C ₂₆ H ₁₈ O ₆	70.93	5.46	388.7	406.4
IVм	84	27–28	69.30	6.72	C ₃₀ H ₁₄ O ₈	68.95	6.56	491.1	522.6
VIIа ^к	81	—	78.91	9.16	C ₃₄ H ₄₆ O ₄	78.72	8.94	504.6	518.7
VIIб	79	196–197	79.58	8.41	C ₃₄ H ₄₂ O ₄	79.34	8.22	489.5	514.7
VIIв	81	114–115	77.23	6.18	C ₂₄ H ₂₂ O ₄	76.99	5.92	360.0	374.4
VIIг	79	171–172	79.65	8.30	C ₃₄ H ₄₂ O ₄	79.34	8.22	496.2	514.7

Примечания. а) d_{20}^{20} 0.9376, n_D^{20} 1.5110. б) d_{20}^{20} 0.9459, n_D^{20} 1.5080. в) d_{20}^{20} 0.9710, n_D^{20} 1.5500. г) d_{20}^{20} 0.9648, n_D^{20} 1.5365. д) d_{20}^{20} 0.9620, n_D^{20} 1.5375. е) d_{20}^{20} 0.9744, n_D^{20} 1.5250. ж) d_{20}^{20} 1.0316, n_D^{20} 1.5370.

Таблица 8.
Данные спектров ЯМР ¹H хлорангидридов (IIа, б), сложных эфиров (IIIа-з, IVа-и, VIIа-г) и пероксифиров (IVк-м).

№	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.
IIа	1.21 д (6H, MeC), 1.21 с (3H, Me), 1.36 с (3H, Me), 1.40–3.15 м [12H, 2CH, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 6.75–7.30 м (3H, C ₆ H ₅)
IIб	7.50–8.20 м (8H, 2C ₆ H ₅)
IIIа	0.87 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 1.15 д (6H, MeC), 1.00–3.00 м [44H, 2Me, 2CH, (CH ₂) ₂ , (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₁₃], 4.00 т (2H, CH ₂ O), 6.80–7.15 м (3H, C ₆ H ₅)
IIIб	0.87 т [3H, Me(CH ₂) ₁₂], 1.15 д (6H, MeC), 1.00–2.95 м [46H, 2Me, 2CH, (CH ₂) ₂ , (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₁₄], 4.02 т (2H, CH ₂ O), 6.75–7.15 м (3H, C ₆ H ₅)
IIIв	1.12–1.30 м (12H, 4Me), 1.10–3.00 м [12H, 2CH, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 2.42 т (1H, C=CH), 4.64 т (2CH, CH ₂ O), 6.80–7.20 м (3H, C ₆ H ₅)
IIIг	1.10–1.25 м (12H, 4Me), 1.10–2.95 м [15H, C=CH, 2CH, CH ₂ , (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 4.12 т д (2H, CH ₂ O), 6.75–7.20 м (3H, C ₆ H ₅)
IIIд	1.10–1.30 м (12H, 4Me), 1.10–3.00 м [17H, C=CH, 2CH, 2(CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 4.15 т (2CH, CH ₂ O), 6.75–7.20 м (3H, C ₆ H ₅)
IIIе	0.65–0.90 м (9H, 3Me), 1.15–1.25 м (12H, 4Me), 1.10–2.95 м [21H, 3CH, CH ₂ , 2(CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 4.65 д т (1H, CHO), 6.80–7.15 м (3H, C ₆ H ₅)
IIIж	0.75–0.90 м (9H, 3Me), 1.15–1.30 м (12H, 4Me), 1.10–2.95 м [19H, 3CH, CH ₂ , 2(CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 4.85 д д (1H, CHO), 6.80–7.20 м (3H, C ₆ H ₅)
IIIз	0.75–0.95 м (9H, 3Me), 1.10–1.25 м (12H, 4Me), 1.10–2.95 м [19H, 3CH, CH ₂ , 2(CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 4.65 д д (1H, CHO), 6.80–7.20 м (3H, C ₆ H ₅)
IVа	0.86 т (6H, 2Me), 1.15–1.90 м [32H, 2(CH ₂) ₄], 4.33 т (4H, 2CH ₂ O), 7.55–8.25 м (8H, 2C ₆ H ₅)
IVб	0.80 т (6H, 2Me), 1.15–1.95 м [52H, 2(C ₂ H ₅) ₁₀], 4.36 т (4H, 2CH ₂ O), 7.60–8.20 м (8H, 2C ₆ H ₅)
IVв	0.89 т (6H, 2Me), 1.10–1.95 м [56H, 2(CH ₂) ₁₄], 4.35 т (4H, 2CH ₂ O), 7.60–8.20 м (8H, 2C ₆ H ₅)
IVг	0.89 т (6H, 2Me), 1.10–1.95 м [60H, 2(CH ₂) ₁₅], 4.37 т (4H, 2CH ₂ O), 7.55–8.25 м (8H, 2C ₆ H ₅)
IVд	2.52 т (2H, 2C=CH), 4.94 д (4H, 2CH ₂ O), 7.55–8.20 м (8H, 2C ₆ H ₅)
IVе	2.02 т (2H, 2C=CH), 2.68 т д (4H, CH ₂ C=CH), 4.45 т (4H, 2CH ₂ O), 7.55–8.20 м (8H, 2C ₆ H ₅)
IVж	1.85–2.50 м [10H, 2C=CH и (CH ₂) ₂], 4.45 т (4H, 2CH ₂ O), 7.60–8.20 м (8H, 2C ₆ H ₅)
IVз	с (6H, 2MeO), 7.30–8.40 м (14H, 2C ₆ H ₅ и 2C ₆ H ₄), 9.98 с (2H, 2CHO)
IVи	1.33 т (6H, 2Me), 4.14 к (4H, 2CH ₂ O), 7.25–8.35 м (14H, 2C ₆ H ₅ и 2C ₆ H ₄), 9.95 с (2H, 2CHO)
IVк	1.44 с (18H, 2MeOCO), 7.55–8.15 м (8H, 2C ₆ H ₅)
IVл	1.69 с (12H, 2MeOCO), 2.55 с (2H, 2C=CH), 7.55–8.15 м (8H, 2C ₆ H ₅)
IVм	1.43 с (12H, 2MeCO), 1.65 с (12H, 2MeOCO), 4.35 уш. с (2H, 2OH), 7.50–8.20 м (8H, 2C ₆ H ₅)
VIIа	0.60–0.95 м (18H, 6Me), 0.80–2.25 м [18H, 6CH, 2CH ₂ , 2(CH ₂) ₂], 4.95 д т (2H, 2CHO), 7.50–8.20 м (8H, 2C ₆ H ₅)
VIIб	0.85–1.15 м (18H, 6Me), 1.10–2.00 м [14H, 2CH, 2CH ₂ , 2(CH ₂) ₂], 4.92 т (2H, 2CHO), 7.55–8.15 м (8H, 2C ₆ H ₅)
VIIв	1.83 с (12H, 2MeCO), 2.59 с (2H, 2C=CH), 7.55–8.20 м (8H, C ₆ H ₅)
VIIг	0.80–2.40 м [14H, 2CH, 2CH ₂ и 2(CH ₂) ₂], 1.59 д (12H, 2MeCO), 2.06 д (6H, 2Me), 5.40 уш. с (2H, 2=CH), 7.50–8.15 (8H, 2C ₆ H ₅)

Таблица 9

Данные ИК спектров сложных эфиров (IIIa–g, IVa–г, VIIa–г) и пероксифиров (IVк–м).

№	ИК спектр, ν , см^{-1}
IIIa	3075, 3050 (CH_A); 2954, 2925, 2854 (CH_{AB}); 1725 (C=O); 1610, 1500 (Ar); 1466 (CH_2); 1244, 1125 (C-O); 820, 720 (CH_A)
IIIb	3075, 3050 (CH_A); 2950, 2925, 2853 (CH_{AB}); 1725 (C=O); 1610, 1500 (Ar); 1470 (CH_2); 1245, 1130 (C-O); 820, 720 (CH_A)
IIIв	3277 (=C-H); 3070, 3050 (CH_A); 2955, 2932, 2869 (CH_{AB}); 2130 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1732 (C=O); 1610, 1498 (Ar); 1460 (CH_2); 1239, 1122 (C-O); 822, 725 (CH_A)
IIIг	3290 (=C-H); 3075, 3050 (CH_A); 2957, 2930, 2869 (CH_{AB}); 2125 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1725 (C=O); 1610, 1498 (Ar); 1459 (CH_2); 1243, 1124 (C-O); 823, 725 (CH_A)
IIIд	3290 (=C-H); 3075, 3050 (CH_A); 2956, 2931, 2869 (CH_{AB}); 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1724 (C=O); 1610, 1498 (Ar); 1460 (CH_2); 1245, 1125 (C-O); 823, 725 (CH_A)
IIIe	3075, 3050 (CH_A); 2955, 2930, 2865 (CH_{AB}); 1720 (C=O); 1610, 1500 (Ar); 1460 (CH_2); 1246, 1125 (C-O); 820, 725 (CH_A)
IIIж	3075, 3045 (CH_A); 2980, 2952, 2930, 2868 (CH_{AB}); 1717 (C=O); 1610, 1500 (Ar); 1470, 1453 (CH_2); 1245, 1109 (C-O); 825 (CH_A)
IIIз	3075, 3045 (CH_A); 2954, 2932, 2871 (CH_{AB}); 1716 (C=O); 1610, 1500 (Ar); 1468, 1455 (CH_2); 1244, 1109 (C-O); 825 (CH_A)
IVa	3095, 3060 (CH_A); 2953, 2917, 2870, 2850 (CH_{AB}); 1717 (C=O); 1610, 1560 (Ar); 1475, 1470 (CH_2); 1290, 1121 (C-O); 840, 750, 720, 695 (CH_A)
IVб	3090, 3065 (CH_A); 2955, 2920, 2870, 2850 (CH_{AB}); 1710 (C=O); 1610, 1560 (Ar); 1470 (CH_2); 1280, 1125 (C-O); 845, 755 (CH_A)
IVв	3090, 3065 (CH_A); 2955, 2915, 2870, 2850 (CH_{AB}); 1720 (C=O); 1610, 1560 (Ar); 1480, 1470 (CH_2); 1290, 1125 (C-O); 845, 750 (CH_A)
IVг	3090, 3070 (CH_A); 2955, 2918, 2849 (CH_{AB}); 1720 (C=O); 1610, 1560 (Ar); 1472, 1460 (CH_2); 1285, 1116 (C-O); 845, 755 (CH_A)
IVд	3274 (=C-H); 3090, 3070 (CH_A); 2980, 2950, 2925, 2875, 2860 (CH_{AB}); 2130 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1711 (C=O); 1607, 1560 (Ar); 1445 (CH_2); 1283, 1120 (C-O); 843, 753 (CH_A)
IVе	3260 (=C-H); 3085, 3070, 3050 (CH_A); 2980, 2970, 2920, 2850 (CH_{AB}); 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1715 (C=O); 1607, 1560 (Ar); 1470, 1435 (CH_2); 1264, 1116 (C-O); 845, 753 (CH_A)
IVж	3256 (=C-H); 3090, 3070, 3045 (CH_A); 2980, 2960, 2930, 2890, 2855 (CH_{AB}); 2115 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1711 (C=O); 1608, 1560 (Ar); 1460, 1440 (CH_2); 1281, 1121 (C-O); 845, 756 (CH_A)
IVз	3095, 3069, 3050, 3030, 3014 (CH_A); 2985, 2953, 2922, 2852, 2825, 2775, 2725 (CH_{AB}); 1740 (C=O); 1697 (HC=O); 1602, 1560, 1505, 1470 (Ar); 1285, 1260, 1151, 1107, 1066, 1027 (C-O); 872, 845, 811, 779, 750, 676 (CH_A)
IVи	3090, 3073, 3055, 3035 (CH_A); 2986, 2942, 2890, 2875, 2836, 2785, 2730 (CH_{AB}); 1732 (C=O); 1699 (HC=O); 1603, 1588, 1560, 1508, 1478 (Ar); 1435 (CH_2); 1289, 1260, 1197, 1157, 1111, 1070, 1039, 1005 (C-O); 870, 844, 806, 784, 748, 697, 679 (CH_A)
IVк	3080, 3060 (CH_A); 2978, 2940, 2870 (CH_{AB}); 1753 (C=O); 1607, 1560 (Ar); 1239, 1059 (C-O); 845, 749, 695 (CH_A)
IVл	3234 (=C-H); 3090, 3070 (CH_A); 3003, 2985, 2955, 2924, 2860 (CH_{AB}); 2108 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1748 (C=O); 1604, 1560 (Ar); 1234, 1064 (C-O); 845, 748, 690 (CH_A)
IVм	3375 (OH); 3090, 3070, 3040 (CH_A); 2984, 2956, 2870 (CH_{AB}); 1739 (C=O); 1606, 1560 (Ar); 1255, 1170, 1147, 1029, 1018, 1005, 952 (C-O); 838, 749, 693, 682 (CH_A)
VIIa	3075, 3045 (CH_A); 2955, 2927, 2869 (CH_{AB}); 1716 (C=O); 1608, 1560 (Ar); 1456 (CH_2); 1285, 1112 (C-O); 847, 759, 700 (CH_A)
VIIб	3080, 3065, 3040 (CH_A); 3002, 2980, 2954, 2878 (CH_{AB}); 1709 (C=O); 1607, 1580 (Ar); 1470, 1455 (CH_2); 1280, 1109 (C-O); 840, 758, 655, 645 (CH_A)
VIIв	3286 (=C-H); 3070, 3045, 3030 (CH_A); 2980, 2945, 2930, 2860 (CH_{AB}); 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1720 (C=O); 1605, 1560 (Ar); 1283, 1102 (C-O); 851, 761, 684, 652, 636 (CH_A)
VIIг	3070, 3050, 3035 (CH_A); 3010 (=C-H); 2980, 2965, 2945, 2925, 2945, 2860, 2840 (CH_{AB}); 1702 (C=O); 1605, 1565 (Ar); 1470, 1460, 1440 (CH_2); 1287, 1119 (C-O); 850, 800, 761, 705 (CH_A)

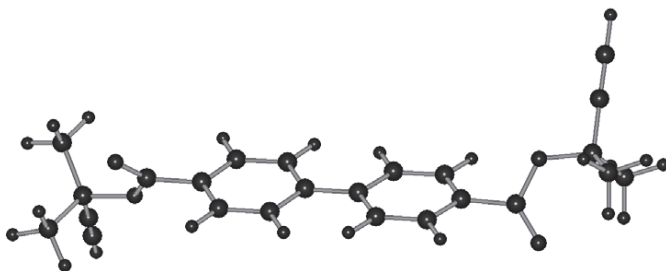


Рис. 4. МПДП ПМЗ модель соединения (VIIв), теплота образования

 $H_f = -18.8$ кКал/моль; дипольный момент $D = 1.8$ Дб.

Сложные эфиры и пероксиэфиры дегидроабетиновой и 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот (IIIа-з, IVа-м). К раствору 3 ммоль хлорангидрида дегидроабетиновой [в случае соединения (IIа)] или 1.5 ммоль дихлорангидрида 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислоты [в случае соединения (IIб)] и 3 ммоль соответствующих спиртов, фенолов или гидропероксидов в 100 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли 3.5 ммоль безводного пиридина. Реакционную смесь слегка взбалтывали и выдерживали при 18-23°C 24-36 ч. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, промывали 50 мл эфира, фильтрат промывали водой и насыщенным водным раствором бикарбоната натрия. Эфирный раствор сушили CaCl₂, эфир удаляли, остаток вакуумировали. Сложные эфиры (IIIа-е) очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан; соединения (IIIж, з, IVа-м) – методом низкотемпературной кристаллизации из смеси бензол-гексан.

Сложные эфиры (VIIа-г). К раствору 3 ммоль вторичных или третичных спиртов (Va-г) в 100 мл абсолютного бензола при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона за 0.5 ч прибавляли раствор 3 ммоль бутиллития в бензоле. Раствор алкоголятов лития (IVа-г) перемешивали 2 ч и к нему в один прием добавляли 1.5 ммоль дихлорангидрида (IIб). Смесь перемешивали 8-12 ч и выдерживали 24-36 ч при 18-23°C. Выпавший осадок хлорида лития отфильтровывали, промывали 50 мл бензола, фильтрат промывали водой и насыщенным водным раствором бикарбоната натрия. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Сложный эфир (VIIа) очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан; соединения (VIIб-г) – методом низкотемпературной кристаллизации из смеси бензол-гексан.

Более подробно материалы подглавы 2.5. изложены в работе [17].

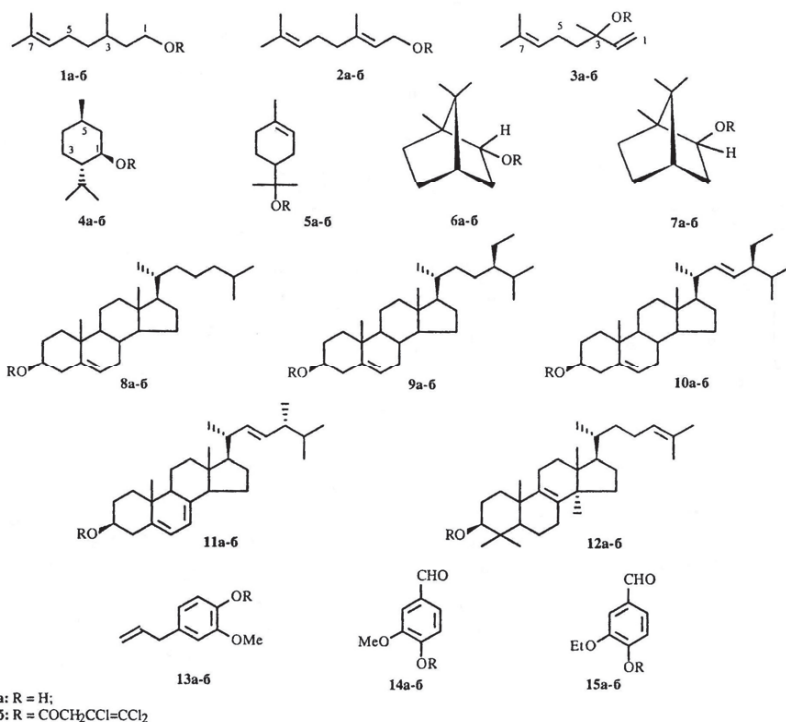
Глава 3. Сложные эфиры галогенсодержащих карбоновых кислот

3.1. 3,4,4-Трихлор-3-бутеноаты некоторых терпенолов, стеринов и растительных фенолов

Этерификация гидроксильных групп в молекулах природных веществ с образованием соответствующих сложных эфиров – важный метод повышения их биологической активности. Такие известные медицинские препараты, как тестостерон энантан, 17 α -гидроксипрогестерон капронат, кортизон ацетат и дезоксикортикостерон триметилацетат по химическому строению являются сложными эфирами соответствующих природных стероидных гормонов [211, 212].

В работе [32] описано получение производных природных соединений, относящихся к эфирам 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты. Объектами для химической модификации были выбраны следующие природные спирты и фенолы: терпенолы [180, 237, 238] – цитронеллол **1a**, гераниол **2a**, линалоол **3a**, (-)-1*R*,2*S*,5*R*-ментол **4a**, терпинеол **5a**, борнеол **6a** и изоборнеол **7a**; стерины [211, 212] – холестерин **8a**, β -ситостерин **9a**, стигмастерин **10a**, эргостерин **11a** и ланостерин **12a**; растительные фенолы [195-204] – евгенол **13a**, ванилин **14a** и ваниль **15a**. Большинство этих соединений обладают разнообразным биологическим действием. С другой стороны, известно, что хлорзамещенные алифатические соединения и карбоновые кислоты и их производные отличаются высокой биологической активностью [29, 30]. Так, 3,4,4-трихлор-3-бутеновая кислота проявляет гербицидную активность [239]. Соли 2,3,4,4-тетрахлор-2-бутеновой кислоты – активные бактерициды и гербициды [240]. Следует отметить, что сложные эфиры карбоновых кислот обычно бывают гораздо более биологически активны, чем сами исходные кислоты и их соли [10].

В работе [32] использовали методику получения сложных эфиров, заключающуюся во взаимодействии соответствующих спиртов и фенолов **1a-15a** с хлорангидридом 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты в абсолютном диэтиловом эфире в присутствии пиридина. Основные достоинства данной методики – простота проведения реакции, мягкие условия, легкость выделения и хорошая воспроизводимость. В результате данной реакции исходные спирты и фенолы **1a-15a** были превращены в соответствующие сложные эфиры **16-156** с препаративными выходами 74-86%.



Строение полученных соединений однозначно следует из данных спектров. В частности, в ИК спектрах сложных эфиров терпенолов и стерина **16-126** при $1730-1745\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы валентных колебаний карбонила сложноэфирной группы фрагмента 3,4,4-трихлор-3-бутеноатов. В ИК спектрах сложных эфиров фенолов **136-156** указанная полоса наблюдается при $1750-1770\text{ см}^{-1}$. Кроме того, в ИК спектрах этих веществ имеются характерные полосы при $1608-1610\text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям двойной связи остатка 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты, а в спектрах ПМР соединений **16-156** – сигналы соответствующих протонов, присутствующих в молекулах исходных веществ. Обращает на себя внимание положение сигналов протонов, геминальных к атомам кислорода сложноэфирных групп. В частности, в спектрах ПМР сложных эфиров стерина **86-126** сигналы протонов H-3 смещены примерно на 1.1 м.д. в слабое поле по сравнению с положением сигналов аналогичных протонов в спектрах исходных стерина **8a-12a**. Такое смещение обусловлено эффектом ацилирования 3β -гидроксигрупп в молекулах указанных стерина остатком 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты. Наличие указанного фрагмента структуры в

молекулах синтезированных веществ **16-156** также доказываются по присутствию в их ПМР спектрах характерного двухпротонного синглета CH_2CCl около 3.6 м.д.

Эфиры 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты 16-156. К раствору 10 ммоль соответствующего спирта или фенола **1a-15a** в 50 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли при 20-23°C 10 ммоль хлорангидрида 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты (по методике [241]), а к полученной смеси – в один прием 10 ммоль пиридина. Реакционной смесь энергично взбалтывали и оставляли на 24-36 ч при 20-23°C. Осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат разбавляли эфиром, промывали водой, 5%-ным раствором бикарбоната натрия и сушили хлоридом кальция. Осушитель отфильтровывали, после чего удаляли растворитель. Соединения **16-66, 136, 146** очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан; эфиры **76-126, 156** – низкотемпературной кристаллизацией из смеси бензола и гексана.

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат цитронеллола 16. Выход 80%, d_{20}^{20} 1.0980, n_D^{20} 1.4915. Найдено, %: С 51.62, Н 6.70, Cl 32.15. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{O}_2$, %: С 51.32, Н 6.46, Cl 32.46. *М*: найдено 311.9, вычислено 327.7. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3050 ($=\text{C-H}$); 2964, 2926, 2873, 2855 (CH_{Alk}); 1744 (C=O); 1670, 1610 (C=C); 1456 (CH_2); 1331, 1263, 1181 (C-O); 974, 922 (C-Cl); 768 ($=\text{C-H}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (11000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.86 (Me при C-3, д, $^3\text{J} = 5.4$), 1.05-2.10 м (7H, протоны при C-2 – C-5), 1.56 (Me при C-7, с), 1.64 (Me при C-7, д, $^4\text{J} = 1.2$), 3.57 (CH_2CCl , с), 4.16 (CH_2 -1, т, $^3\text{J} = 7.5$), 5.06 (CH -6, т, $^3\text{J} = 6.2$).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат гераниола 26. Выход 81%, d_{20}^{20} 1.1657, n_D^{20} 1.5040. Найдено, %: С 51.81, Н 6.04, Cl 32.22. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{O}_2$, %: С 51.63, Н 5.88, Cl 32.66. *М*: найдено 312.7, вычислено 325.7. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3050, 3030 ($=\text{C-H}$); 2967, 2926, 2856 (CH_{Alk}); 1744 (C=O); 1665, 1610 (C=C); 1448 (CH_2); 1324, 1251, 1180 (C-O); 977, 921 (C-Cl); 770 ($=\text{C-H}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (12000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.55 (Me при C-3, с), 1.60 (2Me при C-7, с), 1.95-2.15 (CH_2 -4 и CH_2 -5, м), 3.56 (CH_2CCl , с), 4.64 (2H, д, $^3\text{J} = 7.4$, 2H-1), 5.05 (H-6, т, $^3\text{J} = 6.2$), 5.29 (H-2, т, $^3\text{J} = 7.4$).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат линалоола 36. Выход 83%, d_{20}^{20} 1.1196, n_D^{20} 1.4995. Найдено, %: С 51.79, Н 6.05, Cl 32.40. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{O}_2$, %: С 51.63, Н 5.88, Cl 32.66. *М*: найдено 314.5, вычислено 325.7. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3050, 3020 ($=\text{C-H}$); 2972, 2929, 2875, 2855 (CH_{Alk}); 1743 (C=O); 1680, 1645, 1610 (C=C); 1451 (CH_2); 1333, 1268, 1171 (C-O); 975, 921 (C-Cl); 870, 835, 765 ($=\text{C-H}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (12000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.55 (2Me при C-

7, с), 1.64 (Ме при C-3, с), 1.60-2.05 (CH₂-4 и CH₂-5, м), 3.52 (CH₂CCl, с), 4.95-6.10 (CH₂-1, CH-2 и CH-6, м).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат (-)-1R,2S,5R-ментола 46. Выход 74%, d_{20}^{20} 1.1473, n_D^{20} 1.4970, $[\alpha]_D^{20}$ -42°. Найдено, %: С 51.72, Н 6.58, Cl 32.11. Вычислено для C₁₄H₂₁Cl₃O₂, %: С 51.32, Н 6.46, Cl 32.46. М: найдено 319.1, вычислено 327.7. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2955, 2925, 2870 (CH_{Alk}); 1746 (C=O); 1610 (C=C); 1455 (CH₂); 1330, 1260, 1180 (C-O); 980, 921 (C-Cl). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 209 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.82 (Ме при C-5, д, ³J = 6.5), 0.95 (Me₂CH, д, ³J = 6.7), 3.65 (CH₂CCl, с), 4.78 (H-1, дт, ³J_{aa} = 10.1, ³J_{ac} = 4.7).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат терпинеола 56. Выход 79%, d_{20}^{20} 1.2549, n_D^{20} 1.5085. Найдено, %: С 51.94, Н 6.11, Cl 32.27. Вычислено для C₁₄H₁₉Cl₃O₂, %: С 51.63, Н 5.88, Cl 32.27. М: найдено 316.0, вычислено 325.7. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3050 (=C-H); 2980, 2960, 2929, 2840 (CH_{Alk}); 1736 (C=O); 1655, 1610 (C=C); 1455, 1445 (CH₂); 1332, 1272, 1180 (C-O); 975, 920 (C-Cl); 765 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 207 (11000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.43 (2Me, с), 1.61 (Me, с), 3.49 (CH₂CCl, с), 5.33 (C=CH, уш. с).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат борнеола 66. Выход 76%, d_{20}^{20} 1.1030, n_D^{20} 1.5065. Найдено, %: С 51.68, Н 6.01, Cl 32.54. Вычислено для C₁₄H₁₉Cl₃O₂, %: С 51.63, Н 5.88, Cl 32.27. М: найдено 317.4, вычислено 325.7. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2956, 2880 (CH_{Alk}); 1743 (C=O); 1610 (C=C); 1480, 1470, 1454 (CH₂); 1335, 1263, 1187 (C-O); 972, 923 (C-Cl). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 209 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.80 (Me, с), 0.84 (Me, с), 0.86 (Me, с), 3.59 (CH₂CCl, с), 4.89 (H-2, м).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат изоборнеола 76. Выход 80%, т. пл. 35-36°C. Найдено, %: С 51.70, Н 5.94, Cl 32.50. Вычислено для C₁₄H₁₉Cl₃O₂, %: С 51.63, Н 5.88, Cl 32.27. М: найдено 316.3, вычислено 325.7. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3009, 2988, 2957, 2940, 2876 (CH_{Alk}); 1735 (C=O); 1610 (C=C); 1474, 1454 (CH₂); 1259, 1184 (C-O); 979, 919 (C-Cl). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 209 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.75 (Me, с), 0.78 (Me, с), 0.91 (Me, с), 3.62 (CH₂CCl, с), 4.88 (H-2, м).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат холестерина 86. Выход 83%, т. пл. 94-95°C. Найдено, %: С 67.04, Н 8.71, Cl 18.77. Вычислено для C₃₁H₄₇Cl₃O₂, %: С 66.72, Н 8.49, Cl 19.06. М: найдено 531.8, вычислено 558.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3035 (=C-H); 2960, 2939, 2909, 2868, 2852 (CH_{Alk}); 1736 (C=O); 1626, 1610 (C=C); 1439 (CH₂); 1333, 1269, 1190 (C-O); 970, 919 (C-Cl); 762 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 209 (11000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.62 (Me-18, с), 1.07 (Me-19, с), 3.54 (CH₂CCl, с), 4.45-4.80 (H-3, м), 5.25-5.45 (H-6, м).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат β -ситостерина 96. Выход 79%, т. пл. 76-77°C. Найдено, %: C 67.93, H 8.98, Cl 17.95. Вычислено для $C_{33}H_{51}Cl_3O_2$, %: C 67.62, H 8.77, Cl 18.15. *М*: найдено 564.2, вычислено 586.1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3030 ($=C-H$); 2958, 2940, 2869, 2851 (CH_{Alk}); 1741 ($C=O$); 1640, 1608 ($C=C$); 1466 (CH_2); 1332, 1263, 1190 ($C-O$); 974, 920 ($C-Cl$); 765 ($=C-H$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (11000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.62 (Me-18, с), 1.12 (Me-19, с), 3.56 (CH_2CCl , с), 4.45-4.85 (H-3, м), 5.25-5.45 (H-6, м).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат стигмастерина 106. Выход 81%, т. пл. 137-138°C. Найдено, %: C 68.04, H 8.53, Cl 17.98. Вычислено для $C_{33}H_{49}Cl_3O_2$, %: C 67.86, H 8.46, Cl 18.21. *М*: найдено 566.3, вычислено 584.1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3040 ($=C-H$); 2960, 2942, 2931, 2905, 2880, 2863, 2850 (CH_{Alk}); 1739 ($C=O$); 1700, 1670, 1610 ($C=C$); 1470, 1440 (CH_2); 1262, 1255, 1195 ($C-O$); 970, 918 ($C-Cl$); 805, 775, 760 ($=C-H$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (12000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.62 (Me-18, с), 1.05 (Me-19, с), 3.57 (CH_2CCl , с), 4.45-4.85 (H-3, м), 4.95-5.45 (H-6, H-22, H-23, м).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат эргостерина 116. Выход 77%, т. пл. 160-161°C. Найдено, %: C 67.89, H 8.13, Cl 18.51. Вычислено для $C_{32}H_{45}Cl_3O_2$, %: C 67.66, H 7.98, Cl 18.72. *М*: найдено 544.5, вычислено 568.1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3045 ($=C-H$); 2955, 2910, 2840, 2869, 2849 (CH_{Alk}); 1741 ($C=O$); 1700, 1655, 1610, 1600 ($C=C$); 1460 (CH_2); 1331, 1202 ($C-O$); 970, 919 ($C-Cl$); 835, 760 ($=C-H$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (11000), 258 (5000), 267 (6000), 279 (6000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.62 (Me-18, с), 1.04 (Me-19, с), 3.57 (CH_2CCl , с), 4.45-4.95 (H-3, м), 5.05-6.65 (H-6, H-7, H-22, H-23, м).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат ланостерина 126. Выход 82%, т. пл. 115-116°C. Найдено, %: C 68.45, H 8.72, Cl 17.53. Вычислено для $C_{34}H_{51}Cl_3O_2$, %: C 68.27, H 8.59, Cl 17.78. *М*: найдено 579.6, вычислено 598.1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2949, 2924, 2910, 2882, 2860, 2831 (CH_{Alk}); 1731 ($C=O$); 1685, 1665, 1610 ($C=C$); 1470, 1455, 1430 (CH_2); 1319, 1245, 1180 ($C-O$); 970, 925 ($C-Cl$); 755 ($=C-H$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (12000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.62 (Me-18, с), 1.02 (Me-19, с), 3.56 (CH_2CCl , с), 4.35-4.65 (H-3, м), 4.90-5.20 (H-24, м).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат евгенола 136. Выход 80%, d_{20}^{20} 1.2954, n_D^{20} 1.5510. Найдено, %: C 50.44, H 4.11, Cl 31.38. Вычислено для $C_{14}H_{13}Cl_3O_3$, %: C 50.10, H 3.90, Cl 31.69. *М*: найдено 320.7, вычислено 335.6. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3075, 3060, 3005 ($=C-H$ и CH_{Ar}); 2976, 2938, 2914, 2845 (CH_{Alk}); 1770 ($C=O$); 1639, 1610 ($C=C$); 1605, 1508 (Ar); 1464, 1450 (CH_2); 1335, 1269, 1200, 1152, 1121, 1035

(C-O); 973, 920 (C-Cl); 852, 822, 801, 760, 753 (=C-H и CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (20000), 270 (2000), 282 (2000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.52 (CH₂Ar, д, 3J = 6.7), 3.75 (MeO, с), 3.82 (CH₂CCl, с), 4.85-5.20 (C=CH₂, м), 6.55-7.00 (3H-Ar, м).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат ванилина 146. Выход 76%, d_{20}^{20} 1.4391, n_D^{20} 1.5745. Найдено, %: C 44.81, H 3.10, Cl 32.49. Вычислено для C₁₂H₉Cl₃O₄, %: C 44.55, H 2.80, Cl 32.87. *M*: найдено 312.9, вычислено 323.6. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3010 (CH_{Ar}); 2975, 2940, 2840, 2740 (CH_{Alk}); 1770, 1700 (C=O); 1610 (C=C); 1602, 1503, 1470, 1423, 1390 (Ar); 1340, 1275, 1200, 1145, 1110, 1030 (C-O); 970, 920 (C-Cl); 870, 830, 810, 780, 735 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (13000), 218 (15000), 254 (6000), 306 (3000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.90 (MeO, с), 3.92 (CH₂CCl, с), 7.18-7.54 (3H-Ar, м), 9.94 (CHO, с).

3,4,4-Трихлор-3-бутеноат ваниляля 156. Выход 86%, т. пл. 62-63°C. Найдено, %: C 46.67, H 3.45, Cl 31.19. Вычислено для C₁₃H₁₁Cl₃O₄, %: C 46.25, H 3.28, Cl 31.51. *M*: найдено 321.6, вычислено 337.6. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070 (CH_{Ar}); 2980, 2960, 2935, 2885, 2870, 2845, 2795, 2745 (CH_{Alk}); 1752, 1701 (C=O); 1610 (C=C); 1603, 1589, 1507, 1470, 1445, 1435, 1410, 1399, 1383 (Ar); 1355, 1290, 1257, 1183, 1158, 1113, 1103, 1039 (C-O); 976, 924 (C-Cl); 869, 804, 789, 773, 745, 730 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (14000), 217 (14000), 254 (6000), 307 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.37 (Me, т, 3J = 7.4), 3.87 (CH₂CCl, с), 4.10 (CH₂, к, 3J = 7.4), 7.20-7.45 (3H-Ar, м), 9.89 (CHO, с). Рис. 5.

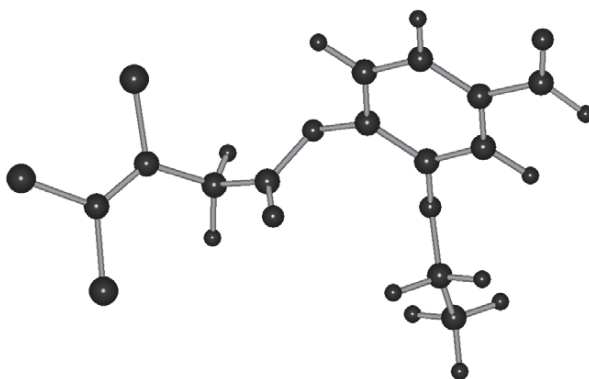


Рис. 5. МПДП ПМЗ модель соединения **156**, теплота образования

$H_f = -127.8$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.1$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 3.1. изложены в работе [32].

3.2. Функционально-замещенные амиды и эфиры 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты

Полихлорбутеновые кислоты и их производные обладают широким спектром полезных свойств. Соли 2,3,4,4-тетрахлор-2-бутеновой кислоты являются активными бактерицидами, гербицидами, экстрагентами редкоземельных металлов и ингибиторами воспламенения полимеров [240]. Алкиловые эфиры 2,3,4,4-тетрахлор-2-бутеновой кислоты ($\text{CCl}_2=\text{CClCHClCO}_2\text{R}$, $\text{R} = \text{C}_{1-6}\text{-алкил}$), а также эфиры и галоидангидриды перхлор-3-бутеновой и перхлор-2-бутеновой кислот используются в качестве промоторов катализаторов Циглера-Натта в процессах получения высокомолекулярных полимеров и сополимеров [242-244].

На основе многотоннажного промышленного продукта трихлорэтилена (I) был разработан удобный способ получения 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты (II) – эффективного гербицида [239].

В работе [33] описан синтез замещенных амидов и эфиров кислоты (II), содержащих различные функциональные группы, в том числе, пероксидную и остатки природных соединений. Эти вещества являются потенциально биологически активными соединениями, а наличие различных функциональных групп делает их перспективными полупродуктами для органического синтеза. Кроме того, хлорзамещенные пероксиды обладают повышенной термостабильностью и адгезионными свойствами, что позволяет использовать их при получении многослойных композиционных материалов [171].

Известный путь синтеза кислоты (II) заключается во взаимодействии продукта дегидрохлорирования димера трихлорэтилена (III) – 2*H*-пентахлор-1,3-бутадиена (IV) – с метилатом натрия, приводящем к метиловому эфиру 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты (V), последующий гидролиз которого дает кислоту (II) [245]. Использование спиртов с большой молекулярной массой снижает выход эфиров кислоты (II), причем особенно существенно при использовании спиртов с разветвленными углеводородными радикалами.

Известный способ получения амидов кислоты (II) основан на реакции с аминами взрывоопасного перхлорбутенина – продукта дегидрохлорирования диена (IV) – и последующем кислотом гидролизе образующихся перхлорбутен-1-ин-1-аминов [246]. В препаративном плане этот метод опасен и малопригоден. Наиболее удобным в препаративном отношении представляется синтез эфиров и

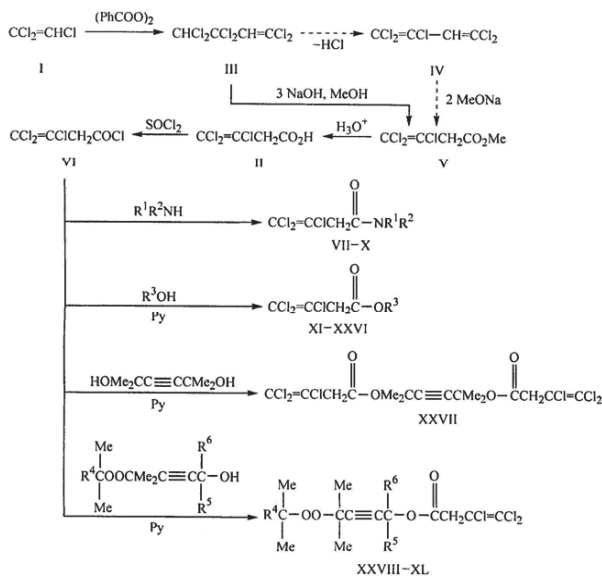
амидов кислоты (II), исходя из ее хлорангидрида (VI). Более удобным явилось упрощение синтеза кислоты (II), исключив стадию дегидрохлорирования димера (III) – 1,1,3,3,4,4-гексахлор-1-бутена – и получения диена (IV) [33].

Оказалось, что обработка димера (III) трехкратным мольным избытком раствора щелочи в метиловом спирте непосредственно приводит к метиловому эфиру 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты (V) с выходом 80%. Далее гидролизом эфира (V) 20%-ной HCl по методике [245] была синтезирована кислота (II), кипячением которой с хлористым тиоилом в четыреххлористом углероде был получен ее хлорангидрид (VI).




Взаимодействие хлорангидрида (VI) с 4-этоксикарбониланилином, аллиламином, этаноламином и морфолином в эфирном растворе при 20-25°C и мольном соотношении амин : хлорангидрид = 2 : 1 приводит к соответствующим амидам (VII-X) с выходом 50-80%. В случае моноэтаноламина реакция протекает селективно по аминогруппе нуклеофила, группа OH не участвует в процессе.



Состав и структура полученных соединений установлены на основании данных элементного анализа, ПМР, ИК и масс-спектрологии (Таблицы 10 и 11). В ИК спектрах амидов колебания связи C=O амидной группы характеризуют интенсивные полосы поглощения в области 1646-1664 см⁻¹, связям N-H отвечают полосы с частотами 3100-3300 см⁻¹, колебаниям связи OH амида (IX) соответствует полоса поглощения при 3310 см⁻¹. В ПМР спектрах присутствует синглет группы CH₂ радикала трихлорбутеновой кислоты (δ 3.51-3.73 м. д.) и сигналы углеводородных остатков исходных аминов; группу OH производного моноэтаноламина (IX) характеризует уширенный синглет при 1.65 м. д. В масс-спектрах зафиксированы группы пиков молекулярных ионов, в которых соотношение изотопных составляющих (100 : 98 : 32 : 3.5) указывает на наличие в молекуле трех атомов хлора [247-249].

Синтез функционально замещенных эфиров кислоты (II) осуществляется взаимодействием хлорангидрида (VI) с соответствующими спиртами в присутствии пиридина. Таким путем были получены сложные эфиры (XI-XL), содержащие алифатические, алициклические, ароматические остатки, ацетиленовую, метокси- и альдегидную группы. Взаимодействие хлорангидрида (VI) с двухатомным спиртом 3-гексин-2,5-диметил-2,5-дионом (брендовым исходным соединением для синтеза широкого ряда органических пероксидных соединений [171]) протекает с участием обеих гидроксильных групп гликоля и приводит к полиненасыщенному диэфиру (XXVII).



$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{-EtOC(O)C}_6\text{H}_4$ (VII), $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (VIII), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (IX); $\text{R}^1, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_n$ (X); $\text{R}^3 = \text{Me}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2$ (XI), $\text{Me}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2$ (XII), Me_3C (XIII), $\text{MeCH}_2\text{Me}_2\text{C}$ (XIV), $\text{Me}(\text{CH}_2)_3\text{Me}_2\text{C}$ (XV), PhMe_2C (XVI), $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ (XVII), $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ (XVIII).

$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ (XIX), $\text{HC}\equiv\text{CMeCH}$ (XX), $\text{HC}\equiv\text{CMe}_2\text{C}$ (XXI),  (XXII),  (XXIII),  (XXIV),

 (XXV),  (XXVI); $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{Me}$ (XXVIII), $\text{R}^4 = \text{Ph}$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{Me}$ (XXIX); $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{Me}$, $\text{R}^6 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (XXX); $\text{R}^4 = \text{MeCH}_2\text{CH}_2$, $\text{R}^5 = \text{Me}$, $\text{R}^6 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (XXXI); $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{Me}$, $\text{R}^6 = \text{Ph}$ (XXXII); $\text{R}^4 = \text{Et}$, $\text{R}^5 = \text{Me}$, $\text{R}^6 = \text{Ph}$ (XXXIII); $\text{R}^4 = \text{MeCH}_2\text{CH}_2$, $\text{R}^5 = \text{Me}$, $\text{R}^6 = \text{Ph}$ (XXXIV); $\text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{CD}_3$ (XXXV); $\text{R}^4 = \text{Et}$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{CD}_3$ (XXXVI); $\text{R}^4 = \text{MeCH}_2\text{CH}_2$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{CD}_3$ (XXXVII); $\text{R}^4 = \text{cyclohexyl}$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{CD}_3$ (XXXVIII); $\text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{cyclopentyl}$ (XXXIX);

$\text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{cyclohexyl}$ (XL).

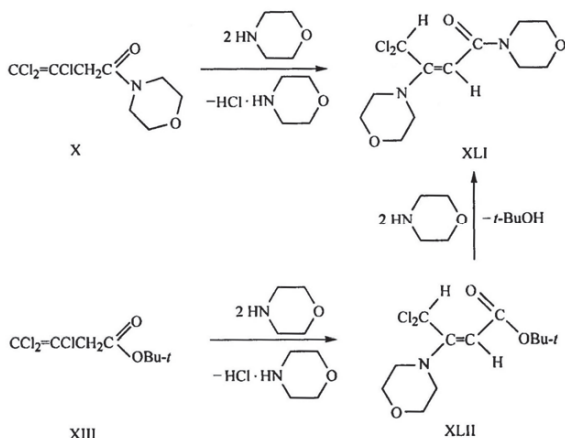


Таблица 10.

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа амидов (VII–X, XLI) и эфиров (XI–XL, XLII).

№	Выход, %	Т. пл., °C, т. кип., °C (р. мм рт. ст.)	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			М	
					C	H	Cl		C	H	Cl	най- дено ^a	вычис- лено
VII	80	142–144	–	–	46.00	3.78	31.22	$C_{13}H_{12}Cl_3NO_3$	46.39	3.59	31.60	335	336.6
VIII	52	96–97	–	–	36.43	3.84	46.21	$C_7H_6Cl_3NO$	36.79	3.53	46.55	227	228.5
IX	50	134–136	–	–	31.29	3.75	45.43	$C_8H_6Cl_3NO_2$	31.00	3.47	45.75	231	232.5
X	57	82–83	–	–	37.28	4.16	41.01	$C_8H_{10}Cl_3NO_2$	37.17	3.90	41.14	257	258.5
XI	81	28–29	–	–	57.35	8.54	26.32	$C_{19}H_{33}Cl_3O_2$	57.08	8.32	26.60	386.4	399.8
XII	79	39–40	–	–	58.15	8.66	25.48	$C_{20}H_{35}Cl_3O_2$	58.04	8.52	25.70	398.7	413.9
XIII	76	53–54 (0.05)	1.3279	1.4760	39.51	4.68	42.84	$C_8H_{11}Cl_3O_2$	39.13	4.52	43.32	234.1	245.5
XIV	76	64–65 (0.05)	1.2923	1.4790	41.88	5.18	40.70	$C_8H_{11}Cl_3O_2$	41.65	5.05	40.98	248.3	259.6
XV	73	70–71 (0.05)	1.1112	1.4770	46.17	6.04	36.52	$C_{11}H_{17}Cl_3O_2$	45.94	5.96	36.98	281.0	287.6
XVI	79	–	1.1569	1.5365	51.03	4.29	34.23	$C_{13}H_{17}Cl_3O_2$	50.76	4.26	34.58	298.6	307.6
XVII	87	59–60 (0.05)	1.3402	1.5075	37.17	2.45	46.28	$C_7H_6Cl_3O_2$	36.96	2.22	46.76	218.4	227.5
XVIII	82	68–69 (0.05)	1.4264	1.5035	40.12	3.08	43.87	$C_8H_7Cl_3O_2$	39.79	2.92	44.04	235.0	241.5
XIX	81	78–79 (0.05)	1.1596	1.5020	42.56	3.70	41.28	$C_9H_9Cl_3O_2$	42.03	3.55	41.62	248.7	255.5
XX	89	55–56 (0.05)	1.3090	1.4950	40.09	3.02	43.95	$C_8H_7Cl_3O_2$	39.79	2.92	44.04	234.3	241.5
XXI	81	57–58 (0.05)	1.2211	1.4895	42.54	3.68	41.22	$C_9H_9Cl_3O_2$	42.03	3.55	41.62	244.4	255.5
XXII	83	–	1.1389	1.5040	44.71	4.96	38.89	$C_{10}H_{15}Cl_3O_3$	44.73	4.87	39.16	267.4	271.6
XXIII	77	–	1.2180	1.5015	46.54	5.48	37.02	$C_{11}H_{17}Cl_3O_2$	46.26	5.29	37.24	277.2	285.6
XXIV	74	–	1.1473	1.4970	51.72	6.58	32.11	$C_{14}H_{21}Cl_3O_2$	51.32	6.46	32.46	319.1	327.7
XXV	78	50–51	–	–	52.14	5.44	32.36	$C_{14}H_{17}Cl_3O_2$	51.96	5.29	32.86	316.0	323.6
XXVI	76	164 (0.05)	1.4391	1.5745	44.81	3.10	32.49	$C_{12}H_9Cl_3O_4$	44.55	2.80	32.87	312.9	323.6
XXVII	73	–	1.3495	1.5130	40.01	3.46	43.70	$C_{16}H_{16}Cl_6O_4$	39.62	3.32	43.86	460.1	485.0
XXVIII	77	–	1.1349	1.4780	50.11	6.14	27.40	$C_{16}H_{20}Cl_3O_4$	49.82	6.01	27.57	360.9	385.7
XXIX	77	–	1.2207	1.5165	56.64	5.72	23.50	$C_{21}H_{23}Cl_3O_4$	56.33	5.63	23.75	440.0	447.8
XXX	71	–	1.0606	1.4810	54.00	6.51	24.60	$C_{19}H_{27}Cl_3O_4$	53.60	6.39	24.98	417.6	425.8
XXXI	84	–	1.0985	1.4820	55.91	7.03	23.12	$C_{21}H_{31}Cl_3O_4$	55.58	6.88	23.44	439.0	453.8
XXXII	81	–	1.1996	1.5140	56.83	5.70	23.60	$C_{21}H_{23}Cl_3O_4$	56.33	5.63	23.75	438.1	447.8
XXXIII	74	–	1.1508	1.5110	57.45	6.02	22.80	$C_{22}H_{27}Cl_3O_4$	57.22	5.89	23.03	450.2	461.8
XXXIV	82	–	1.2127	1.5120	58.51	6.32	22.05	$C_{23}H_{29}Cl_3O_4$	58.06	6.14	22.35	460.2	475.8
XXXV	85	–	1.1376	1.4760	49.35	7.54	27.03	$C_{16}H_{17}D_6Cl_3O_4$	49.06	7.46	27.15	382.4	391.8
XXXVI	79	–	1.1398	1.4775	50.68	7.84	25.97	$C_{17}H_{19}D_6Cl_3O_4$	50.32	7.70	26.21	391.7	405.8
XXXVII	79	–	1.1899	1.4770	51.88	8.16	25.02	$C_{18}H_{21}D_6Cl_3O_4$	51.50	7.92	25.34	406.3	419.8
XXXVIII	74	–	1.1516	1.4910	55.10	8.26	22.80	$C_{21}H_{25}D_3Cl_3O_4$	54.85	8.11	23.13	438.5	459.9
XXXIX	70	–	1.1332	1.4915	52.67	6.24	25.40	$C_{18}H_{23}Cl_3O_4$	52.51	6.12	25.83	390.7	441.8
XL	71	–	1.1209	1.4940	53.88	6.51	24.61	$C_{19}H_{27}Cl_3O_4$	53.60	6.39	24.98	412.9	425.8
XLI	85	137–138	–	–	46.97	5.98	22.59	$C_{12}H_{19}Cl_3N_2O_3$	46.62	5.87	22.92	308	309.2
XLII	67	36–38	–	–	48.31	6.54	23.75	$C_{12}H_{19}Cl_3NO_3$	48.66	6.47	23.94	295	296.2

Примечание. а) Молекулярная масса соединений (VII–X, XLI, XLII) определена масс-спектрометрически, в таблице приведены значения m/z молекулярного иона для ^{35}Cl .

Таблица 11.

ИК спектры и спектры ЯМР ^1H синтезированных амидов (VII–X, XLI) и эфиров (XI–XL, XLII).

№	ИК спектр, v , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.
VII	3248 (NH), 1716 ($\text{C}=\text{O}_{\text{амид}}$), 1664 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эстер}}$), 1602, 1591 (C=C), 921 (C-Cl)	1.37 т (3H, ^3J 7.1 Гц, Me), 3.73 с (2H, CH_2CCl), 4.34 к (2H, ^3J 7.1 Гц, CH_2O), 7.59 д (2H $_{\text{аром}}$, ^3J 8.5 Гц), 7.98 д (2H $_{\text{аром}}$, ^3J 8.5 Гц), 8.40 уш. с (1H, NH)
VIII	3300 (NH), 1650 (C=O), 1563 (C=C), 927 (C-Cl)	3.57 с (2H, CH_2CCl), 3.91 м (2H, CH_2N), 5.10 м (2H, =CH $_2$), 5.70 м (1H, =CH), 6.10 уш. с (1H, NH)
IX	3310 (OH), 3100 (NH), 1649 (C=O), 1565 (C=C), 922 (C-Cl)	1.65 уш. с (1H, OH), 3.57 с (2H, CH_2CCl), 3.45 т (2H, CH_2N), 3.73 т (2H, CH_2O), 6.10 уш. с (1H, NH)
X	1646 (C=O), 1639 (C=C), 920 (C-Cl)	3.47 м (2H, CH_2N), 3.65 м (8H, $2\text{CH}_2\text{O}$, CH_2N , CH_2Cl)
XI	1730 (C=O), 1607 (C=C), 921 (C-Cl)	0.87т (3H, Me, ^3J 4.4 Гц), 1.10–1.85 м [26H, $(\text{CH}_2)_{13}$], 3.62 с (2H, CH_2CCl), 4.15 т (2H, CH_2O , ^3J 6.6 Гц)
XII	1730 (C=O), 1606 (C=C), 918 (C-Cl)	0.91 т (3H, Me, ^3J 4.4 Гц), 1.10–1.90 м [28H, $(\text{CH}_2)_{14}$], 3.62 с (2H, CH_2CCl), 4.18 т (2H, CH_2O , ^3J 6.3 Гц)
XIII	1741 (C=O), 1608 (C=C), 920 (C-Cl)	1.48 с (9H, Me_3C), 3.53 с (2H, CH_2)
XIV	1741 (C=O), 1607 (C=C), 924 (C-Cl)	0.90 т (3H, Me, ^3J 7.6 Гц), 1.45 с (6H, Me_2C), 1.78 к (3H, Me, ^3J 7.6 Гц), 3.54 с (2H, CH_2CCl)
XV	1742 (C=O), 1609 (C=C), 919 (C-Cl)	0.96т (3H, Me, ^3J 6.2 Гц), 1.15–1.90 м [6H, $(\text{CH}_2)_3$], 1.51 с (6H, Me_2C), 3.58 с (2H, CH_2CCl)
XVI	1746 (C=O), 1603, 1499 (C=C), 925	1.82 с (6H, Me_2C), 3.61 с (2H, CH_2), 7.20–7.45 м (5H, Ph)
XVII	3300 (=C-H), 2131 (C=C), 1750 (C=O), 1611 (C=C), 925 (C-Cl)	2.52 т (1H, $\text{C}=\text{CH}$, ^4J 2.5 Гц), 3.69 с (2H, CH_2CCl), 4.76 д (2H, CH_2O , ^4J 2.5 Гц)
XVIII	3301 (=C-H), 2124 (C=C), 1746 (C=O), 1610 (C=C), 924 (C-Cl)	2.02 т (1H, $\text{C}=\text{CH}$, ^4J 2.6 Гц), 2.56 т д [2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, $^3\text{J}(\text{CH}_2)$ 6.8, $^4\text{J}(\text{C}=\text{CH})$ 2.6 Гц], 3.66 с (2H, CH_2CCl), 4.27 т (2H, CH_2O , ^3J 6.8 Гц)
XIX	3302 (=C-H), 2120 (C=C), 1745 (C=O), 1613 (C=C), 924 (C-Cl)	1.67–2.46 м [5H, $\text{C}=\text{CH}$ и $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{C}$], 3.64 с (2H, CH_2CCl), 4.27 т (2H, CH_2O , ^3J 6.2 Гц)
XX	3302 (=C-H), 2126 (C=C), 1747 (C=O), 1612 (C=C), 924 (C-Cl)	1.54 д (3H, Me, ^3J 6.7 Гц), 2.50 д (1H, $\text{C}=\text{CH}$, ^4J 2.2 Гц), 3.65 с (2H, CH_2CCl), 5.49 к д [1H, CHMe , $^3\text{J}(\text{Me})$ 6.7, $^4\text{J}(\text{C}=\text{CH})$ 2.2 Гц]
XXI	3302 (=C-H), 2123 (C=C), 1749 (C=O), 1609 (C=C), 921 (C-Cl)	1.70 с (6H, Me_2C), 2.57 с (1H, $\text{C}=\text{CH}$), 3.60 с (2H, CH_2CCl)
XXII	1742 (C=O), 1607 (C=C), 923 (C-Cl)	1.20–2.00 м [10H, $(\text{CH}_2)_5$], 3.61 с (2H, CH_2CCl), 4.70–4.95 м (1H, CH)
XXIII	1740 (C=O), 1609 (C=C), 920 (C-Cl)	0.94 д (3H, Me, ^3J 1.5 Гц), 1.05–2.10 м (9H, C_6H_9), 3.65 с (2H, CH_2CCl), 4.90–5.05 м (1H, CHO)
XXIV	1740 (C=O), 1612 (C=C), 920 (C-Cl)	0.82 д (3H, Me 2 , ^3J 6.5 Гц), 0.95 д (6H, Me_2C^8 , ^3J 6.7 Гц), 0.90–2.23 м (9H, C^1H , C^2H_2 , C^4H , C^5H_2 , C^6H_2 , C^6H), 3.6 с (2H, CH_2CCl), 4.78 д. т (1H, C^3H , $^3\text{J}_{\text{ам}}$ 10.1, $^3\text{J}_{\text{ме}}$ 4.7 Гц)
XXV	1755 (C=O), 1603 (C=C), 933 (C-Cl)	1.10–2.15 м (14H, Ad), 3.65 с (2H, CH_2CCl), 4.90–5.05 м (1H, CHOAd-1)
XXVI	1774 (C=O), 1700 (HC=O), 1601, 1502 (C=C), 924 (C-Cl)	3.90 с (3H, MeO), 3.92 с (2H, CH_2CCl), 7.18–7.54 м (3H, C_6H_3), 9.94 с (1H, CHO)
XXVII	1750 (C=O), 1610 (C=C), 925 (C-Cl)	1.65 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$), 3.57 с (4H, $2\text{CH}_2\text{CCl}$)

Продолжение таблицы 11.

№	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.
XXVIII	2121 (C=O), 1753 (C=O), 1609 (C=C), 923 (C-Cl), 879 (O-O)	1.23 c (9H, Me_3COO), 1.43 c (6H, Me_2COO), 1.65 c [6H, $\text{Me}_2\text{CO}(\text{O})$], 3.54 c (2H, CH_2CCl)
XXIX	1751 (C=O), 1605, 1498 (C=C), 924 (C-Cl), 875 (O-O)	1.46 c (6H, Me_2COO), 1.60 c (6H, $\text{OOMe}_2\text{CC=O}$), 1.70 c [6H, $\text{Me}_2\text{CO}(\text{O})$], 3.56 c (2H, CH_2CCl), 7.15–7.58 м (5H, Ph)
XXX	1752 (C=O), 1644, 1614 (C=C), 921 (C-Cl), 880 (O-O)	1.24 c (9H, Me_3COO), 1.46 c (6H, Me_2C), 1.70 c (3H, Me), 1.75–2.50 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.56 c (2H, CH_2CCl), 4.88–5.18 м (2H, C=CH_2), 5.60–6.10 м (1H, C=CH)
XXXI	1751 (C=O), 1645, 1612 (C=C), 921 (C-Cl), 878 (O-O)	0.87 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$, 3J 5.5 Гц], 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.32–1.60 м [4H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$], 1.45 c (6H, Me_2C), 1.70 c (3H, MeCC=O), 1.75–2.45 м [4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH=C}$], 3.56 c (2H, CH_2CCl), 4.83–5.18 м (2H, C=CH_2), 5.60–6.10 м (1H, C=CH)
XXXII	1756 (C=O), 1605, 1496 (C=C), 922 (C-Cl), 862 (O-O)	1.27 c (9H, Me_3COO), 1.55 c (6H, Me_2C), 1.92 c (3H, Me), 3.62 c (2H, CH_2CCl), 7.15–7.80 м (5H, Ph)
XXXIII	1756 (C=O), 1602, 1496 (C=C), 923 (C-Cl), 860 (O-O)	0.90 т (3H, MeCH_2 , 3J 6.9 Гц), 1.21 c (9H, Me_3COO), 1.53 c (6H, Me_2C), 1.54 к (2H, CH_2Me , 3J 6.9 Гц), 1.90 c [6H, $\text{Me}_2\text{CO}(\text{O})$], 3.60 c (2H, CH_2CCl), 7.22–7.72 м (5H, Ph)
XXXIV	1755 (C=O), 1606, 1497 (C=C), 923 (C-Cl), 865 (O-O)	0.90 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$, 3J 5.7 Гц], 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.38–1.70 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.52 c (6H, Me_2C), 1.89 c (3H, Me), 3.58 c (2H, CH_2CCl), 7.22–7.72 м (5H, Ph)
XXXV	2245 (C-D), 2130 (C=C), 1751 (C-O), 1610 (C=C), 921 (C-Cl), 879 (O-O)	1.25 c (9H, Me_3COO), 1.45 c (6H, Me_2C), 3.56 c (2H, CH_2CCl)
XXXVI	2244 (C-D), 2130 (C=C), 1751 (C-O), 1612 (C=C), 920 (C-Cl), 877 (O-O)	0.89 т (3H, MeCH_2 , 3J 7.3 Гц), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.44 c (6H, Me_2C), 1.50 к (2H, CH_2Me , 3J 7.3 Гц), 3.56 c (2H, CH_2CCl)
XXXVII	2245 (C-D), 2131 (C=C), 1752 (C-O), 1608 (C=C), 920 (C-Cl), 876 (O-O)	0.90 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$, 3J 5.8 Гц], 1.21 c (9H, Me_3COO), 1.31–1.60 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.44 c (6H, Me_2C), 3.56 c (2H, CH_2CCl)
XXXVIII	2132 (C=C), 2247 (C-D), 1752 (C-O), 1607 (C=C), 919 (C-Cl), 872 (O-O)	0.88–1.95 м (11H, C_6H_{11}), 1.17 c (6H, Me_2COO), 1.44 c (6H, Me_2C), 3.56 c (2H, CH_2CCl)
XXXIX	1751 (C=O), 1608 (C=C), 922 (C-Cl), 876 (O-O)	1.25 c (9H, Me_3COO), 1.45 c (6H, Me_2C), 1.52–2.35 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 3.56 c (2H, CH_2CCl)
XL	1753 (C=O), 1610 (C=C), 923 (C-Cl), 875 (O-O)	1.24 c (9H, Me_3COO), 1.40–2.15 м [10H, $(\text{CH}_2)_5$], 1.48 c (6H, Me_2C), 3.56 c (2H, CH_2CCl)
XLI	1575 (C=O), 1613 (C=C), 757 (C-Cl)	3.35 м (2H, CH_2N), 3.60 м (8H, $2\text{CH}_2\text{N}$, $2\text{CH}_2\text{O}$), 3.80 м (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 4.88 c (1H, CH)
XLII	1684 (C=O), 1582 (C=C), 762 (C-Cl)	1.45 c (9H, Me_3C), 3.62 м (4H, $2\text{CH}_2\text{N}$), 3.78 (4H, CH_2O), 4.70 c (1H, $=\text{CH}$), 8.43 c (1H, CHCl_2)

Реакция с пероксиспиртами протекает с сохранением пероксидной связи и заканчивается образованием пероксисодержащих сложных эфиров различного строения (XXVIII-LX). С использованием дейтерозамещенных пероксиалкиновых спиртов [170, 171] были получены соответствующие дейтерированные производные (XXXV-XXXVIII).

Данные элементного анализа, ПМР и ИК спектров синтезированных сложных эфиров (X-XL) представлены в (Таблицах 10 и 11). В ИК спектрах соединений (XI-XL) отсутствуют полосы поглощения ν (ОН) исходных спиртов, но имеются полосы колебаний связей C=O и $\text{C=C}_{\text{алиф}}$. В интервале 1730-1775 и 1600-1650 см^{-1} соответственно. В спектре сложного эфира на основе ванилина (XXVI), кроме полосы колебаний сложноэфирной группы также присутствует и

полоса валентных колебаний альдегидной группы ν (C=O) при 1700 см^{-1} [166, 168, 169]. В спектрах монозамещенных ацетиленов (XVII-XXI) имеются полосы ν ($\equiv\text{C-H}$) и ν (C \equiv C) в области $3300\text{--}3305$ и $2120\text{--}2135\text{ см}^{-1}$ соответственно [171]. В спектрах пероксидов (XXVIII-XL) валентные колебания пероксидной группы характеризует полоса поглощения при $860\text{--}880\text{ см}^{-1}$ [170, 171]. В спектрах дейтеросодержащих пероксидов (XXXV-XXXVIII) присутствуют полосы колебаний связей C-D в интервале $2245\text{--}2247\text{ см}^{-1}$.

В ПМР спектрах эфиров (XI-XL) имеются сигналы групп CH_2 кислотного остатка в области $\delta\ 3.5\text{--}3.8$ м. д. и сигналы углеводородных радикалов исходных спиртов (Таблица 11).

Синтезированные амиды и эфиры содержат атомы хлора, способные замещаться при действии нуклеофильных реагентов, что позволяет использовать их в синтезе различных функциональных производных. Была исследована возможность нуклеофильного замещения атомов хлора в полученных соединениях на примере морфолида (X) и *трет*-бутил-3,4,4-трихлор-3-бутеноата (XIII). Оказалось, что реакции амида (X) и (XIII) с морфолином в кипящем эфире при соотношении реагентов амид (бутеноат) : морфолин – 1 : 2 протекают нетривиально и наряду с замещением интернального атома хлора остатком морфолина сопровождаются в прототропной аллильной перегруппировкой, приводя к образованию соответственно 3-морфолино-4,4-дихлор-2-бутенморфолида (XLI) с выходом 85% и *трет*-бутил-3-морфолино-4,4-дихлор-2-бутеноата (XLII) с выходом 67%. Реакция сложного эфира (XIII) и морфолина в кипящем бензоле при мольном соотношении реагентов морфолин : эфир (XIII) – 1 : 4 протекает как по хлорсодержащему остатку кислоты, так и по сложноэфирной группе и заканчивается образованием амида (XLI) (процесс аммонолиза) [250]. Процесс сопровождался значительным смолообразованием, и выход амида (XLI) в этом случае не превышает 32%. Методом хромато-масс-спектрометрии в реакционной смеси найден в незначительном количестве аминокэфир (XLII). Амид (XLI) также был получен с выходом 44% при действии морфолина на предварительно синтезированный эфир (XLII).

В ИК спектрах амида (XLI) и аминокэфира (XLII) колебания связей C=O характеризуют полосы поглощения с частотами 1575 см^{-1} для амида (XLI) и 1684 см^{-1} для эфира (XLII). Понижение частоты колебаний связи C=O в соединениях (XLI, XLII) по сравнению с исходным амидом (X) и эфиром (XIII) обусловлено сопряжением группы C=O с енаминным молекулярным фрагментом [234, 235].

Протекание аллильной перегруппировки подтверждается отсутствием в ПМР спектрах соединений (XLI, XLII) сигнала группы CH_2 кислотного остатка в области δ 3.5-3.95 м. д. и появлением двух синглетов с δ 4.7-4.88 и 8.35-8.43 м. д., отвечающих соответственно группам $=\text{CH}$ и CHCl_2 . Сделанные отнесения согласуются с литературными данными для родственных производных β -амино- γ,γ -дихлоркротоновой кислоты и указывают на то, что соединения (XLI, XLII) образуются в форме *E*-изомеров, для которых сигнал дихлорметильной группы проявляется в области δ 7.9-9.15 м. д., а сигнал винильного протона группы $=\text{CH}$ – в области δ 4.35-5.85 м. д., тогда как в спектрах *Z*-изомеров синглеты обеих группировок проявляются в интервале δ 4.4-6.5 м. д. [251, 252]. Значительный сдвиг сигнала группы CHCl_2 в слабое поле в спектрах *E*-изомеров объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода дихлорметильной группировки и атомом кислорода группы $\text{C}=\text{O}$.

В масс-спектрах амида (XLI) и аминоксифира (XLII) присутствуют группы пиков молекулярных ионов, в которых соотношение интенсивностей основных изотопных составляющих (100 : 65) указывает на наличие двух атомов хлора в ионе [247-249].

Методом дериватографии [253] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксисодержащих сложных эфиров (XXVIII-LX). Анализ данных термогравиметрии показывает, что в зависимости от устойчивости пероксидов наблюдается от двух до трех стадий потери массы. На первой стадии (до 92-135°C) разложение всех пероксисодержащих сложных эфиров протекает с явно выраженным экзотермическим эффектом, остальные стадии реализуются без заметных тепловых эффектов и соответствуют в значительной мере удалению летучих продуктов распада.

Наибольшей термической устойчивостью обладают пероксисодержащие сложные эфиры (XXVIII, XXIX, XXXIX, XL). Они начинают разлагаться с заметной скоростью лишь при 130-135°C, при этом первая стадия разложения протекает до 175-192°C с максимумом 170-182°C (потеря массы 37-47%). Наименее термически стабильными соединениями являются пероксисодержащие сложные эфиры (XXXII-XXXIV). Они начинают разлагаться уже при 92-100°C. Три стадии их разложения от 92-100 до 235-260°C менее выражены, общая потеря массы составляет 62-63%. Дейтеросодержащие пероксиды (XXXV-XXXVIII) по термической устойчивости сравнимы с пероксидами (XXVIII, XXIX) и начинают разлагаться при 117-132°C. В ряду пероксидов (XXXV-XXXVIII) соединения с

трет-алкилпероксигруппами (XXXV-XXXVII) обладают повышенной термической устойчивостью по сравнению с циклоалкилпероксигруппой (XXXVIII). Последнее соединение начинает разлагаться при 117°C, что на 8-13°C ниже температуры начала разложения соединений (XXXV-XXXVII), составляющей 125-132°C. В ряду пероксидов с *трет*-алкилпероксигруппами (XXXV-XXXVII) соединение с *трет*-бутилпероксигруппой (XXXV) несколько более термически стабильно (температура начала разложения 132°C), чем аналогичное соединение с *трет*-пентилперокси-(XXXVI)- и 1,1-диметилбутилпероксигруппой (XXXVII) (температуры начала разложения 128 и 125°C соответственно), что согласуется с данными квантовохимических расчетов и кинетических исследований пероксиалкинов разветвленного строения [21, 254].

Метил-3,4,4-трихлор-3-бутеноат (V). К раствору 12 г NaOH в 150 мл метанола добавляли по каплям при перемешивании 26.3 г 1,1,3,3,4,4-гексахлор-1-бутена (III) [255], не допуская разогревания смеси выше 40°C. Реакционную массу перемешивали 1 ч, прибавляли 50 мл HCl, разбавляли водой и обрабатывали хлористым метиленом. Экстракт сушили MgSO₄, растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 16.3 г эфира (V), характеристики которого соответствовали литературным данным [245], выход 80%.

3,4,4-Трихлор-3-бутеновую кислоту (II) получали путем гидролиза эфира (V) по методике [245].

Хлорангидрид 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты (VI). К раствору 2.86 г 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты (II) в 10 мл CCl₄ добавляли по каплям 3.3 мл хлористого тионила и реакционную смесь кипятили до прекращения выделения HCl. Растворитель и избыток хлористого тионила отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 2.99 г (95%) хлорангидрида (VI), т. кип. 38-39°C (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.558, n_D^{20} 1.5135. ИК спектр, ν , см⁻¹: 761, 792 (C-Cl); 1607 (C=C); 1800 (C=O). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 4.12 с (2H, CH₂). Найдено, %: C 23.02, H 1.37, Cl 68.55. $[M]^+$ 206 (для ³⁵Cl). C₄H₂Cl₄O. Вычислено, %: C 23.11, H 0.97, Cl 68.22. M 207.87.

Амиды 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты (VII-X). Смесь 10 ммоль хлорангидрида (VI) и 20 ммоль соответствующего амина в 50 мл абсолютного диэтилового эфира перемешивали при 20-25°C 3 ч. Осадок гидрохлорида амина отфильтровывали, из фильтрата удаляли растворитель, твердый остаток промывали водой, гексаном и очищали перекристаллизацией из 80%-ного водного этанола.

Эфиры 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты (XI-XL). К раствору 10 ммоль соответствующего спирта в 50 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли при 0-5°C раствор 10 ммоль хлорангидрида (VI) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира, затем к смеси при энергичном перемешивании прибавляли 10 ммоль пиридина. Реакционную массу перемешивали при 20-23°C 4 ч и выдерживали при этой температуре 18 ч. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат разбавляли диэтиловым эфиром, промывали водой, 5%-ным раствором NaHCO_3 и сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Соединения (XIII-XV, XVII-XXI, XXVI) выделяли перегонкой в вакууме, эфиры (XVI, XXII-XXV, XXVII-XL) – хроматографированием на оксиде алюминия, элюент – гексан, эфир (3 : 1).

***E*-3-Морфолино-4,4-дихлор-2-бутенморфолид (XLI).** *a.* Раствор 2.58 г амида (VII) и 1.75 г морфолина в 50 мл диэтилового эфира кипятили 5 ч. Образовавшийся осадок гидрохлорида морфолина отфильтровывали, из фильтрата удаляли растворитель, твердый остаток промывали водой, гексаном и перекристаллизовывали из смеси диэтилового эфира и гексана, 1 : 3. Получили 2.62 г (85%) соединения (XLI), т. пл. 137-138°C.

б. Смесь 2.46 г эфира (XIII) и 3.49 г морфолина в 50 мл бензола кипятили 20 ч, осадок гидрохлорида морфолина отфильтровывали, фильтрат промывали водой, сушили MgSO_4 и концентрировали до 1/5 исходного объема. Амид (XLI) выделяли хроматографированием на оксиде алюминия, элюент – гексан, эфир (3 : 1), выход 32%.

***E*-трет-Бутил-3-морфолино-4,4-дихлор-2-бутеноат (XLII).** Получали аналогично соединению (XLI) по методу *a* из эфира (XIII) и морфолина в мольном соотношении 1 : 2, реакционную смесь кипятили 14 ч, после чего растворитель удаляли и аминокэфир (XLII) выделяли хроматографированием на оксиде алюминия, элюент – гексан, эфир (3 : 1), выход 67%.

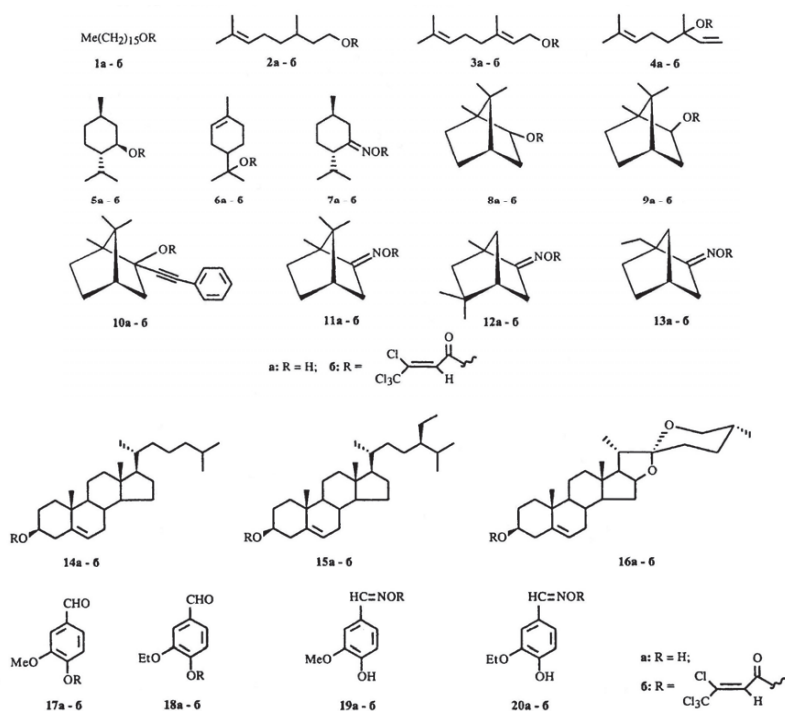
Более подробно материалы подглавы 3.2. изложены в работе [33].

3.3. (Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноаты природных спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений

В работе [34] описано получение ряда производных природных веществ, относящихся к эфирам (Z)-3,4,4,4-тетрахлорбут-2-еновой кислоты. Можно ожидать, что биологическая активность этих соединений окажется достаточно высокой, поскольку сложные эфиры, особенно природного происхождения, обладают более высокой активностью, чем хлоркарбоновые кислоты, входящие в число пестицидов широкого спектра действия, например, производные 2,2-дихлорпропионовой кислоты (*альгицид* и гербицид *далапон*), 2,2,3-трихлорпропионовой кислоты (гербицид *ТПХ*), 2,3,4,5,5-пентахлорпентадиен-2,4-овой кислоты (гербицид и дефолиант *пентадин*) и др. [10, 256]. Для синтеза были выбраны природные спирты и оксими природных альдегидов и кетонов **1a-20a**.

При синтезе сложных эфиров **16-20b** использовали методику взаимодействия соответствующих спиртов, оксимов и фенолов **1a-20a** с хлорангидридом 3,3,4,4,4-пентахлорбутановой кислоты в абсолютном диэтиловом эфире в присутствии пиридина. Этерификация сопровождалась отщеплением хлористого водорода, вместо ожидаемых сложных эфиров 3,3,4,4,4-пентахлорбутановой кислоты образовывались производные (Z)-3,4,4,4-тетрахлорбут-2-еновой кислоты в виде индивидуальных (Z)-изомеров, что согласуется с данными литературных источников [257, 258]. Оптимальным найдено стехиометрическое соотношение гидроксипроизводного, хлорангидрида и пиридина, равное 1 : 1 : 1. Избыток пиридина приводил к осмолению смеси и снижению выхода сложных эфиров. Выходы эфиров (Z)-3,4,4,4-тетрахлорбут-2-еновой кислоты **16-20b** составили 77-88%.

Строение синтезированных сложных эфиров **16-20b** подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, ПМР, ИК и УФ спектров. Следует отметить, что гидроксильные группы оксимов **19a**, **20a** – более реакционноспособны по сравнению с фенольными, что подтверждается присутствием в ПМР спектрах эфиров **19b**, **20b** сигналов ОН групп фенольного кольца в виде уширенных синглетов в области 6.8 м. д., тогда как сигнал ОН группы оксиминного фрагмента должен был бы проявляться в области 9 м. д. Протон группы НС=N соединений **19b**, **20b** характеризует синглет в области 8.4 м. д. Чистота полученных соединений **16-20b** по данным ПМР спектроскопии составляла 98±1%.



Хлорангидрид 3,3,4,4,4-пентахлорбутановой кислоты синтезировали кипячением соответствующей карбоновой кислоты в 2.5-кратным избытком тионилхлорида в четыреххлористом углероде [258]. Результаты анализа всех полученных соединений **16-20б** отвечали вычисленным значениям.

Эфиры (Z)-3,4,4,4-тетрахлорбут-2-еновой кислоты 16-20б. К раствору 10 ммоль соответствующего соединения **1а-20а** в 100 мл абсолютного диэтилового эфира добавляли 10 ммоль абсолютного пиридина и небольшими порциями при перемешивании и встряхивании реакционной колбы прибавляли 10 ммоль хлорангидрида 3,3,4,4,4-пентахлорбутановой кислоты. Реакционную смесь оставляли на 24-36 ч при 20-23°C. Осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат разбавляли эфиром, трижды промывали водой, трижды 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия и сушили хлоридом кальция. Растворитель удаляли, остаток очищали низкотемпературной кристаллизацией из 96%-ного этанола (соединения **16, 116, 146-176, 196, 206**) или методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия (соединения **26-106, 126, 136, 176, 186**), элюент – гексан.

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат 1-гексадеканола 16. Выход 88%, т. пл. 19-20°C. *M*: найдено 425.7, вычислено 448.3. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3088 (=C-H); 2980, 2923, 2852 (CH_{Alk}); 1735 (C=O); 1632 (C=C); 1466 (CH₂); 1307, 1188 (C-O); 950, 822 (C-Cl); 778 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 205 (6000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.88 (т, Me), 1.15-1.90 [28H, м, (CH₂)₁₄], 4.23 (т, ³J = 6.2, CH₂O), 7.06 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат цитронеллола 26. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.1656, n_D^{20} 1.5080. *M*: найдено 344.5, вычислено 362.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090 (=C-H); 2964, 2926, 2915, 2873, 2855 (CH_{Alk}); 1737 (C=O); 1633 (C=C); 1456 (CH₂); 1303, 1180 (C-O); 950, 822 (C-Cl); 775, 731 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 205 (10000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.95 (д, ³J = 6.2, Me-3), 1.61 и 1.69 (с и с, Me₂-7), 4.28 (т, ³J = 6.5, 2H-1), 5.00-5.20 (м, H-6), 7.05 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат гераниола 36. Выход 87%, d_{20}^{20} 1.1694, n_D^{20} 1.5160. *M*: найдено 348.3, вычислено 360.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3082 (=C-H); 2966, 2927, 2856 (CH_{Alk}); 1736 (C=O); 1680, 1633 (C=C); 1448 (CH₂); 1302, 1179 (C-O); 940, 822 (C-Cl); 775, 732 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 205 (14000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.60 (с, Me-3), 1.68 и 1.75 (с и с, Me₂-7), 1.80-2.15 (м, H₂-4 и H₂-5), 4.72 (д, ³J = 7.5, 2H-1), 5.06 (т, ³J = 6.2, H-6), 5.40 (т, ³J = 7.3, H-2), 7.06 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат линалоола 46. Выход 77%, d_{20}^{20} 1.1233, n_D^{20} 1.5115. *M*: найдено 345.0, вычислено 360.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3085, 3020 (=C-H); 2970, 2930, 2875, 2855 (CH_{Alk}); 1736 (C=O); 1680, 1633, 1610 (C=C); 1450 (CH₂); 1305, 1180 (C-O); 950, 822 (C-Cl); 860, 775 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 208 (12000), 245 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.54 (с, Me₂-7), 1.65 (с, Me-3), 1.55-2.10 (м, H₂-4 и H₂-5), 4.95-6.15 (м, H₂-1, H-2 и H-6), 7.05 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат (-)-1R,2S,5R-менстола 56. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2747, n_D^{20} 1.5145. *M*: найдено 347.8, вычислено 362.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3088 (=C-H); 2955, 2930, 2870 (CH_{Alk}); 1733 (C=O); 1632 (C=C); 1456 (CH₂); 1301, 1185 (C-O); 953, 823 (C-Cl); 775 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 205 (6000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.83 (д, ³J = 6.4, Me-5), 0.94 (д, ³J = 6.7, Me₂C), 4.88 (дт, ³J_{aa} = 10.0, ³J_{ac} = 4.6, H-1), 7.06 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат терпинеола 66. Выход 77%, d_{20}^{20} 1.1745, n_D^{20} 1.5135. *M*: найдено 348.4, вычислено 360.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3088, 3050 (=C-H); 2968, 2927, 2890, 2836 (CH_{Alk}); 1730 (C=O); 1633 (C=C); 1455, 1445 (CH₂); 1303, 1188 (C-O); 950, 816 (C-Cl); 777, 734 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 206

(10000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.44 (с, Me₂C), 1.60 (с, Me), 5.34 (уш. с, C=CH), 7.04 [с, C(O)CH].

(-)-1-[(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-енилоксиимино]ментан 76. Выход 79%, d_{20}^{20} 1.1784, n_D^{20} 1.5295. *М*: найдено 360.3, вычислено 375.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3075 (=C-H); 2957, 2928, 2870 (CH_{Alk}); 1755 (C=O); 1632 (C=C); 1456 (CH₂); 1302, 1146 (C-O); 966, 816 (C-Cl); 770 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 207 (9000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.05 (д, ³J = 6.0, Me-5), 1.15 (д, ³J = 6.0, Me₂C), 7.22 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат борнеола 86. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2611, n_D^{20} 1.5295. *М*: найдено 351.8, вычислено 360.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3082 (=C-H); 2980, 2956, 2881 (CH_{Alk}); 1733 (C=O); 1631 (C=C); 1473, 1454 (CH₂); 1306, 1185 (C-O); 967, 824 (C-Cl); 775 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 205 (6000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.92 (с, Me₂C), 0.98 (с, Me), 5.02 (м, H-2), 7.10 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат изоборнеола 96. Выход 86%, d_{20}^{20} 1.2544, n_D^{20} 1.5240. *М*: найдено 347.3, вычислено 360.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3082 (=C-H); 3000, 2955, 2877 (CH_{Alk}); 1733 (C=O); 1631 (C=C); 1473, 1455 (CH₂); 1302, 1180 (C-O); 961, 822 (C-Cl); 775 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 205 (6000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.86 (с, Me), 0.90 (с, Me), 1.01 с (с, Me), 4.80 (т, H-2), 7.00 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат 2-фенилэтинилизоборнеола 106. Выход 79%, d_{20}^{20} 1.2835, n_D^{20} 1.5690. *М*: найдено 442.6, вычислено 460.2. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090, 3040, 3025 (CH_{Ar}); 3080 (=C-H); 2954, 2872 (CH_{Alk}); 1736 (C=O); 1635 (C=C); 1600, 1489 (Ar); 1453, 1443 (CH₂); 1300, 1181 (C-O); 970, 823 (C-Cl); 777 (=C-H); 755, 691 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 205 (32000), 244 (29000), 252 (20000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.92 (с, Me), 1.03 (с, Me), 1.12 с (с, Me), 7.10 [с, C(O)CH], 7.35 (м, C₆H₅).

(1S)-(-)-(E)-2-[(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-енилоксиимино]-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан 116. Выход 80%, т. пл. 47-48°C. *М*: найдено 362.6, вычислено 373.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080 (=C-H); 2962, 2940, 2888, 2874 (CH_{Alk}); 1738 (C=O); 1632 (C=C); 1474, 1450 (CH₂); 1301, 1180 (C-O); 970, 813 (C-Cl); 774 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (10000), 244 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.88 (с, Me), 0.99 (с, Me), 1.18 (с, Me), 7.17 [с, C(O)CH].

2-[(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-енилоксиимино]-1,5,5-триметилбицикло[2.2.1]гептан 126. Выход 82%, d_{20}^{20} 1.2010, n_D^{20} 1.5245. *М*: найдено 366.2, вычислено 373.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080 (=C-H); 2962, 2940, 2869

(CH_{Alk}); 1740 (C=O); 1632 (C=C); 1472, 1451 (CH₂); 1300, 1176 (C-O); 980, 811 (C-Cl); 771 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (10000), 244 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.89 (с, Me), 1.01 (с, Me), 1.25 (с, Me), 7.06 [с, C(O)CH].

2-[(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-енилоксимино]-1-этилбицикло[2.2.1]гептан 136. Выход 87%, d_{20}^{20} 1.2138, n_D^{20} 1.5290. *M*: найдено 337.3, вычислено 359.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080 (=C-H); 2962, 2940, 2879 (CH_{Alk}); 1741 (C=O); 1632 (C=C); 1455 (CH₂); 1300, 1157 (C-O); 978, 809 (C-Cl); 771 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 207 (10000), 244 (4000).). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.93 (т, ³J = 7.0, Me), 1.72 (к, ³J = 7.0, CH₂), 7.07 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат холестерина 146. Выход 88%, т. пл. 110-111°C. *M*: найдено 577.8, вычислено 592.5. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3040 (=C-H); 2960, 2934, 2900, 2867, 2852 (CH_{Alk}); 1733 (C=O); 1670, 1635 (C=C); 1467, 1440 (CH₂); 1301, 1192 (C-O); 960, 815 (C-Cl); 770, 740 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (10000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.63 (с, Me-18), 1.06 (с, Me-19), 4.70 (м, H-3), 5.38 (м, H-6), 7.02 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат β -ситостерина 156. Выход 86%, т. пл. 93-94°C. *M*: найдено 606.0, вычислено 620.6. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3081, 3042 (=C-H); 2958, 2921, 2860, 2851 (CH_{Alk}); 1735 (C=O); 1672, 1633 (C=C); 1469 (CH₂); 1301, 1187 (C-O); 960, 814 (C-Cl); 770, 735 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (10000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.67 (с, Me-18), 1.11 (с, Me-19), 4.60 (м, H-3), 5.35 (м, H-6), 7.03 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат диосгенина 166. Выход 85%, т. пл. 93-94°C. *M*: найдено 601.9, вычислено 620.5. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3035 (=C-H); 2950, 2925, 2901, 2871, 2850 (CH_{Alk}); 1736 (C=O); 1670, 1632 (C=C); 1454 (CH₂); 1302, 1186, 1177, 1052 (C-O); 962, 810 (C-Cl); 770, 734 (=C-H). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (11000), 245 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.79 (с, Me-18), 1.03 (с, Me-19), 4.35 (м, H-3), 5.30 (м, H-6), 7.05 [с, C(O)CH].

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат ванилина 176. Выход 80%, d_{20}^{20} 1.2615, n_D^{20} 1.5780. *M*: найдено 324.4, вычислено 358.0. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3075, 3010 (=C-H и CH_{Ar}); 2977, 2941, 2910, 2839, 2800, 2736 (CH_{Alk}); 1760, 1735, 1701 (C=O); 1631 (C=C); 1601, 1502, 1465, 1423 (Ar); 1299, 1274, 1140, 1031 (C-O); 973, 819 (C-Cl); 771, 733, 654 (=C-H и CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (14000), 224 (15000), 245 (5000), 261 (8000), 309 (3000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.93 (с, Me), 7.00-7.55 (м, C₆H₃), 7.37 [с, C(O)CH], 9.96 (с, CHO).

(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноат ваниляля 186. Выход 77%, d_{20}^{20} 1.2406, n_D^{20} 1.5705. *M*: найдено 359.6, вычислено 372.0. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3074, 3008 ($=\text{C-H}$ и CH_{Ar}); 2984, 2938, 2902, 2833, 2790, 2732 (CH_{Alk}); 1761, 1736, 1698 (C=O); 1631 (C=C); 1601, 1503, 1442, 1390 (Ar); 1299, 1274, 1141, 1038 (C-O); 973, 820 (C-Cl); 772, 731, 654 ($=\text{C-H}$ и CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (14000), 224 (15000), 245 (6000), 261 (8000), 309 (3000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.45 (т, $^3\text{J} = 7.4$, Me), 4.15 (к, $^3\text{J} = 7.4$, CH_2), 6.95-7.55 (м, C_6H_3), 7.37 [с, C(O)CH], 9.96 (с, CHO).

4-N-(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-енилоксиниминометил-2-метокси-1-фенол 196. Выход 84%, т. пл. 92-93°C. *M*: найдено 357.3, вычислено 373.0. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3407 (OH); 3081, 3070, 3030 ($=\text{C-H}$ и CH_{Ar}); 2970, 2926, 2854 (CH_{Alk}); 1714 (C=O); 1631 (C=C); 1595, 1515, 1463, 1422, 1376 (Ar); 1285, 1185, 1030 (C-O); 980, 817 (C-Cl); 779, 734, 618, 600 ($=\text{C-H}$ и CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (20000), 220 (12000), 245 (5000), 305 (6000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.92 (с, Me), 6.80 (с, OH), 7.00-7.40 (м, C_6H_3), 7.10 [с, C(O)CH], 8.40 (с, CHN).

4-N-(Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-енилоксиниминометил-2-этокси-1-фенол 206. Выход 81%, т. пл. 88-89°C. *M*: найдено 360.7, вычислено 387.0. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3410 (OH); 3080, 3070, 3035 ($=\text{C-H}$ и CH_{Ar}); 2975, 2925, 2855 (CH_{Alk}); 1715 (C=O); 1630 (C=C); 1595, 1515, 1465, 1422, 1375 (Ar); 1285, 1185, 1030 (C-O); 980, 817 (C-Cl); 780, 735, 618, 600 ($=\text{C-H}$ и CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (19000), 220 (12000), 245 (5000), 305 (6000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.41 (т, $^3\text{J} = 7.4$, Me), 4.11 (к, $^3\text{J} = 7.4$, CH_2), 6.75 (с, OH), 7.05-7.45 (м, C_6H_3), 7.08 [с, COCH], 8.38 (с, CHN). Рис. 6.

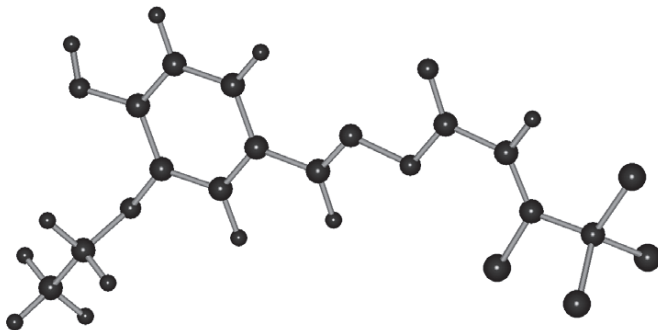


Рис. 6. МПДП ПМЗ модель соединения **206**, теплота образования

$H_f = -84.2$ кКал/моль; дипольный момент $D = 1.8$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 3.3. изложены в работе [34].

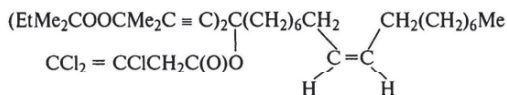
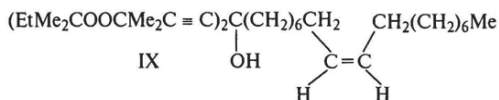
3.4. Длинноцепные и функционально замещенные эфиры 2,3,3-трихлор-2-пропеновой-, 3,4,4-трихлор-2- и -3-бутеновой-, 3,4,4,4-тетрахлор-2-бутеновой и 2,3,4,4-тетрахлор-3-бутеновой кислот

В работе [31] описан синтез ряда сложных эфиров полихлоркарбоновых кислот (2,3,3-трихлор-2-пропеновой-, 3,4,4-трихлор-2- и -3-бутеновой-, 3,4,4,4-тетрахлор-2-бутеновой и 2,3,4,4-тетрахлор-3-бутеновой), содержащих остатки длинноцепных и природных карбоциклических и ароматических спиртов. Такого рода соединения представляют интерес в качестве потенциально биологически активных веществ и промоторов катализаторов Циглера-Натта для процессов полимеризации [242-244]. Препаративные методы синтеза полихлоркарбоновых кислот (Ia-д) приведены в работе [258].

Кипячением (Ia-д) с тионилхлоридом в растворе четыреххлористого углерода были получены их хлорангидриды (IIa-д), взаимодействием которых с длинноцепными алифатическими спиртами (IIIa-в), терпинеолом (IV), ментолом (V), этинилвербенолом (VI), ванилином (VII), 8-гидроксихинолином (VIII) и дипероксиспиртом (IX) были синтезированы соответствующие сложные эфиры (Ха-и-XVI) (Рис.7) с выходами 74-89%. Процесс протекал в мягких условиях, при комнатной температуре и заканчивался за 24-36 ч. Реакция с пероксиспиртом (IX) проходила с сохранением пероксидной группы и приводила к пероксисодержащему эфиру (XVI) (Рис. 8).

Выбор метода синтеза через стадию получения хлорангидридов (IIa-д) обусловлен лабильностью ряда использованных спиртов [терпинеола (IV), ментола (V), этинилвербенола (VI) и дипероксиспирта (IX)] в кислой среде или в более жестких условиях [259].

Данные элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектров сложных эфиров (Ха-и-XVI) представлены в (Таблицах 12-14). В ИК спектрах этих соединений отсутствовали полосы поглощения ОН групп исходных спиртов, но имелись полосы валентных колебаний связей $C=O$ и $C=C_{алиф.}$. Кислотных остатков в интервале $1720-1770\text{ см}^{-1}$ и $1552-1630\text{ см}^{-1}$ соответственно (Таблица 14). В колебательном спектре сложного эфира на основе ванилина (XIV), кроме полосы колебаний сложноэфирного фрагмента молекулы, присутствует полоса валентных колебаний связи $C=O$ альдегидной группы при 1697 см^{-1} . В спектре пероксисодержащего ацетиленового эфира (XVI) валентные колебания пероксидной связи характеризует полоса поглощения при 870 см^{-1} .



III, n = 14 (а), 15 (б), 16 (в);

X, R = CCl₂ = CCl, n = 14 (а), 15 (б), 16 (в); R = CCl₂ = CCICH₂, n = 14 (г), 15 (д), 16 (е); R = CHCl₂CCl = CH, n = 16 (ж); R = CCl₃CCl = CH n = 16 (з);

R = CCl₂ = CCICHCl, n = 16 (и); XV, R = CCl₂ = CCl (а), CCl₂ = CCICH₂ (б).

Таблица 12. Выходы, физико-химические свойства и данные элементного анализа соединений (Ха-и, XI–XIV, XVа, б, XVI).

Номер соединения	Выход, %	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Найдено			Формула	Вычислено			M	
				C	H	Cl		C	H	Cl	найдено	вычислено
Ха	82	1.0879	1.4770	56.41	8.21	27.34	C ₁₈ H ₃₁ Cl ₃ O ₂	56.04	8.10	27.57	374.8	385.8
Xб ^{а)}	83	—	—	57.34	8.49	26.32	C ₁₉ H ₃₃ Cl ₃ O ₂	57.08	8.32	26.60	387.4	399.8
Xв ^{а)}	83	—	—	58.22	8.75	25.51	C ₂₀ H ₃₅ Cl ₃ O ₂	58.04	8.52	25.70	404.0	413.9
Xг ^{а)}	81	—	—	57.35	8.54	26.32	C ₁₉ H ₃₃ Cl ₃ O ₂	57.08	8.32	26.60	386.4	399.8
Xд ^{а)}	79	—	—	58.15	8.66	25.48	C ₂₀ H ₃₅ Cl ₃ O ₂	58.04	8.52	25.70	398.7	413.9
Xе ^{а)}	89	—	—	59.18	8.93	24.61	C ₂₁ H ₃₇ Cl ₃ O ₂	58.95	8.72	24.86	416.5	427.9
Xж ^{а)}	82	—	—	59.12	8.77	24.63	C ₂₁ H ₃₇ Cl ₃ O ₂	58.95	8.72	24.86	421.3	427.9
Xз ^{а)}	80	—	—	54.68	8.03	30.50	C ₂₁ H ₃₆ Cl ₄ O ₂	54.56	7.85	30.67	450.1	462.3
Xи ^{а)}	83	—	—	54.90	8.03	30.33	C ₂₁ H ₃₆ Cl ₄ O ₂	54.56	7.85	30.67	453.8	462.3
XI	77	1.0618	1.5075	50.34	5.62	33.78	C ₁₃ H ₁₇ Cl ₃ O ₂	50.10	5.50	34.13	301.9	311.6
XII	81	1.0637	1.4765	50.04	6.36	33.68	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₃ O ₂	49.78	6.11	33.91	304.0	313.7
XIII	74	1.2613	1.5250	55.53	5.12	30.21	C ₁₆ H ₁₇ Cl ₃ O ₂	55.28	4.93	30.59	325.5	347.7
XIV ^{а)}	79	—	—	42.97	2.34	34.18	C ₁₁ H ₇ Cl ₃ O ₄	42.68	2.28	34.36	295.4	309.5
XVа ^{а, б)}	80	—	—	47.73	2.12	34.90	C ₁₁ H ₆ Cl ₃ NO ₂	47.64	2.00	35.15	291.3	302.5
XVб ^{а, б)}	79	—	—	49.51	2.63	33.38	C ₁₃ H ₈ Cl ₃ NO ₂	49.32	2.55	33.60	305.7	316.6
XVI	78	1.0618	1.4800	65.18	9.14	13.51	C ₄₂ H ₆₉ Cl ₃ O ₆	64.98	8.96	13.70	734.2	776.4

Примечание. ^{а)} Xб: Т. пл. 15–16 °С; Xв: Т. пл. 38–39 °С; Xг: Т. пл. 28–29 °С; Xд: Т. пл. 39–40 °С; Xе: Т. пл. 29–30 °С; Xж: Т. пл. 39–40 °С; Xз: Т. пл. 40–41 °С; Xи: Т. пл. 44–45 °С; XIV: Т. пл. 76–77 °С; XVа: Т. пл. 73–74 °С; XVб: Т. пл. 72–73 °С; ^{б)} XVа, N, %: найдено 4.41, вычислено 4.63; XVб, N, %: найдено 4.28, вычислено 4.42.

В ПМР спектрах эфиров (Ха-и-XVI) (Таблица 13) имеются сигналы водородсодержащих групп кислотных остатков: синглеты групп CH₂ при 3.58-4.09 м. д. для соединений (Xг-е, XVб и XVI), два синглета с химическими сдвигами 6.09 и 7.99 м. д., соответствующие группам =CH и CHCl₂ эфира (Xж), синглет при 7.00 м. д. группы =CH для эфира (Xз) и синглет с химическим сдвигом 5.80 м. д. группы CHCl эфира (Xi). Кроме того, в спектрах присутствуют характеристические сигналы протонов углеводородных радикалов исходных спиртов.

Таблица 13. Данные ЯМР ¹H спектров соединений (Ха-и, XI–XIV, XVa, б, XVI).

Номер соединения	Спектры ЯМР ¹ H, б, м.д.
Ха	0.88 т (3H, ³ J 4.4 Гц, Me), 1.10–1.85 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 4.22 т (2H, ³ J 6.6 Гц, CH ₂ O)
Хб	0.87 т (3H, ³ J 4.4 Гц, Me), 1.15–1.85 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 4.25 т (2H, ³ J 6.5 Гц, CH ₂ O)
Хв	0.86 т (3H, ³ J 4.4 Гц, Me), 1.10–1.85 м [30H, (CH ₂) ₁₅], 4.22 т (2H, ³ J 6.4 Гц, CH ₂ O)
Хг	0.87 т (3H, ³ J 4.4 Гц, Me), 1.10–1.85 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 3.62 с (2H, CH ₂ CCl), 4.15 т (2H, ³ J 6.6 Гц, CH ₂ O)
Хд	0.91 т (3H, ³ J 4.4 Гц, Me), 1.10–1.90 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 3.62 с (2H, CH ₂ CCl), 4.18 т (2H, ³ J 6.3 Гц, CH ₂ O)
Хе	0.86 т (3H, ³ J 4.4 Гц, Me), 1.10–1.80 м [30H, (CH ₂) ₁₅], 3.58 с (2H, CH ₂ CCl), 4.11 т (2H, ³ J 6.3 Гц, CH ₂ O)
Хж	0.87 т (3H, ³ J 4.4 Гц, Me), 1.10–1.80 м [30H, (CH ₂) ₁₅], 4.18 т (2H, ³ J 6.3 Гц, CH ₂ O), 6.09 с и 7.99 с (1H, C = CH)
Хз	0.89 т (3H, ³ J 4.4 Гц, Me), 1.15–1.85 м [30H, (CH ₂) ₁₅], 4.21 т (2H, ³ J 6.4 Гц, CH ₂ O), 7.00 с (1H, C = CH)
Хи	0.87 т (3H, ³ J 4.4 Гц, Me), 1.10–1.80 м [30H, (CH ₂) ₁₅], 4.21 т (2H, ³ J 6.3 Гц, CH ₂ O), 5.80 с (1H, CHCl)
XI	1.52 с (6H, Me ₂ C), 1.68 с (3H, Me), 1.50–2.50 м [7H, CH, CH ₂ и (CH ₂) ₂], 5.30–5.50 м (1H, C = CH)
XII	0.83 д (3H, ³ J 6.4 Гц, Me ^c), 0.94 д (6H, ³ J 6.6 Гц, Me ₂ C ^b), 1.00–2.45 м (9H, C ^a H, C ² H ₂ , C ⁴ H, C ⁵ H ₂ , C ⁶ H ₂ , C ⁸ H), 4.82 дт (1H, ³ J _{ав} 9.9 Гц, ³ J _{вс} 4.6 Гц, C ³ H)
XIII	0.93 с (3H, C ⁶ Me син), 1.34 с (3H, C ⁶ Me анти), 1.73 д (3H, ⁴ J 1.8 Гц, C ² Me), 1.05–2.70 м (4H, C ¹ H, C ⁵ H и C ⁷ H ₂), 2.55 с (1H, C = CH), 3.54 с (2H, CH ₂ CCl), 5.74 кв (1H, ⁴ J 1.8 Гц, C ³ H)
XIV	3.91 с (3H, Me), 7.10–7.55 м (3H, C ₆ H ₃), 9.96 с (1H, CHO)
XVa	7.20–8.95 м (6H, C ₉ H ₆ N)
XVб	4.09 с (2H, CH ₂), 7.20–8.95 м (6H, C ₉ H ₆ N)
XVI	0.89 т (9H, ³ J 7.5 Гц, 3Me), 1.20 с (12H, 2Me ₂ COO), 1.45 с (12H, 2Me ₂ C), 1.05–2.20 м [32H, 2CH ₂ , 2(CH ₂) ₂], 3.58 с (2H, CH ₂ CCl), 5.35 т (2H, ³ J 4.2 Гц, 2C = CH)

Таблица 14. Данные ИК и УФ спектров соединений (Ха-и, XI–XIV, XVa, б, XVI).

Номер соединения	ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} (ε)
Ха	2955, 2925, 2854 (CH _{Alk}); 1735 (C = O); 1557 (C = C); 1467 (CH ₂); 1245, 1058 (C-O); 925, 849 (C-Cl)	205 (7000), 244 (5000)
Хб	2955, 2925, 2854 (CH _{Alk}); 1735 (C = O); 1556 (C = C); 1467 (CH ₂); 1246, 1058 (C-O); 926, 849 (C-Cl)	204 (7000), 243 (4000)
Хв	2954, 2923, 2852 (CH _{Alk}); 1735 (C = O); 1556 (C = C); 1464 (CH ₂); 1245, 1058 (C-O); 924, 849 (C-Cl)	204 (7000), 242 (5000)
Хг	2955, 2922, 2850 (CH _{Alk}); 1730 (C = O); 1605 (C = C); 1465 (CH ₂); 1340, 1230, 1180 (C-O); 920 (C-Cl)	208 (8000)
Хд	2950, 2920, 2850 (CH _{Alk}); 1730 (C = O); 1605 (C = C); 1465 (CH ₂); 1345, 1255, 1195 (C-O); 920 (C-Cl)	209 (8000)
Хе	2956, 2920, 2871, 2850 (CH _{Alk}); 1731 (C = O); 1605 (C = C); 1472, 1466 (CH ₂); 1337, 1227, 1197 (C-O); 919 (C-Cl)	208 (8000)
Хж	3029 (=C-H); 2954, 2919, 2850 (CH _{Alk}); 1720 (C = O); 1630 (C = C); 1465 (CH ₂); 1334, 1202, 1072 (C-O); 920, 877, 768, 720 (C-Cl)	205 (7000), 244 (5000)
Хз	3080 (=C-H); 2954, 2919, 2850 (CH _{Alk}); 1728 (C = O); 1631 (C = C); 1469 (CH ₂); 1403, 1305, 1189 (C-O); 817, 771, 724 (C-Cl)	205 (6000), 245 (4000)
Хи	2954, 2921, 2851 (CH _{Alk}); 1737 (C = O); 1620 (C = C); 1464 (CH ₂); 1255, 1170 (C-O); 915, 715, 725 (C-Cl)	205 (7000), 243 (4000)
XI	3005 (=C-H); 2962, 2926, 2855 (CH _{Alk}); 1728 (C = O); 1660, 1554 (C = C); 1455 (CH ₂); 1369, 1265, 1250, 1127 (C-O); 921, 911, 856 (C-Cl)	207 (11000), 243 (5000)
XII	2956, 2928, 2871 (CH _{Alk}); 1730 (C = O); 1556 (C = C); 1456 (CH ₂); 1371, 1251, 1110 (C-O); 925, 853, 845 (C-Cl)	204 (7000), 242 (5000)
XIII	3305 (=C-H); 3060, (=C-H); 2997, 2955, 2935, 2865 (CH _{Alk}); 2090 (C = C); 1747 (C = O); 1655, 1615 (C = C); 1470 (CH ₂); 1340, 1253, 1175 (C-O); 923 (C-Cl)	207 (11000)
XIV	3079, 3018 (CH _{Alk}); 2986, 2943, 2891, 2797, 2749 (CH _{Alk}); 1742, 1697 (C = O); 1556 (C = C); 1684, 1601, 1503 1463, 1454 (Ar); 1387, 1281, 1214, 1191, 1142, 1121, 1048, 1026 (C-O); 918, 860 (C-Cl); 850, 739, 702 (CH _{Ar})	204 (20000), 219 (30000), 237 (23000), 305 (6000)
XVa	3080, 3050 (CH _{Ar}); 2960, 2927, 2855 (CH _{Alk}); 1740 (C = O); 1552 (C = C); 1625, 1595, 1499, 1470, 1390 (Ar); 1256, 1230, 1084 (C-O); 921, 895, 855, 821 (C-Cl); 787, 764, 750, 720, 699 (CH _{Ar})	207 (20000), 226 (22000), 230 (22000), 241 (16000), 280 (8000), 300 (2000), 312 (2000)
XVб	3075, 3055, 3010 (CH _{Ar}); 2965, 2935, 2850 (CH _{Alk}); 1766 (C = O); 1605 (C = C); 1630, 1575, 1500, 1470, 1425, 1400 (Ar); 1335, 1313, 1234, 1170, 1150, 1109, 1075, 1050, 1025 (C-O); 920, 827 (C-Cl); 790, 763, 715 (CH _{Ar})	208 (19000), 228 (18000), 232 (18000), 244 (5000), 280 (2000), 313 (1000)
XVI	3060 (=C-H); 2980, 2960, 2925, 2855 (CH _{Alk}); 1770 (C = O); 1610 (C = C); 1465 (CH ₂); 1240, 1160 (C-O); 920, 823 (C-Cl); 870 (O-O)	208 (7000)

Эфиры 2,3,3-трихлор-2-пропеновой, 3,4,4-трихлор-2- и -3-бутеновой, 3,4,4,4-тетрахлор-2-бутеновой и 2,3,4,4-тетрахлор-3-бутеновой кислот. К раствору 10 ммоль спирта (III-IX) в 50 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли при 0–5°C раствор 10 ммоль соответствующего хлорангидрида (Па-д) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира, и к смеси при энергичном

перемешивании дооавляли 10 ммоль пиридина. Реакционную смесь перемешивали при 20-23°C 4 ч и оставляли на 18 ч. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат разбавляли эфиром, промывали водой, 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия и сушили хлоридом кальция. Растворитель удаляли. Соединения (Xб-и, XIV, XVa, б) выделяли и очищали низкотемпературной кристаллизацией из гексана, эфиры (Xб-и, XI-XIII, XVI) – хроматографически на колонке с оксидом алюминия, элюент – гексан.

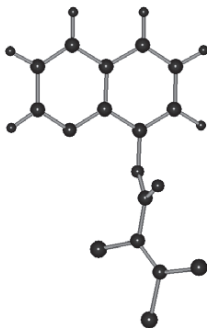


Рис. 7. МПДП ПМЗ модель соединения (XVa), теплота образования
 $H_f = -19.6$ кКал/моль; дипольный момент $D = 1.8$ Дб.

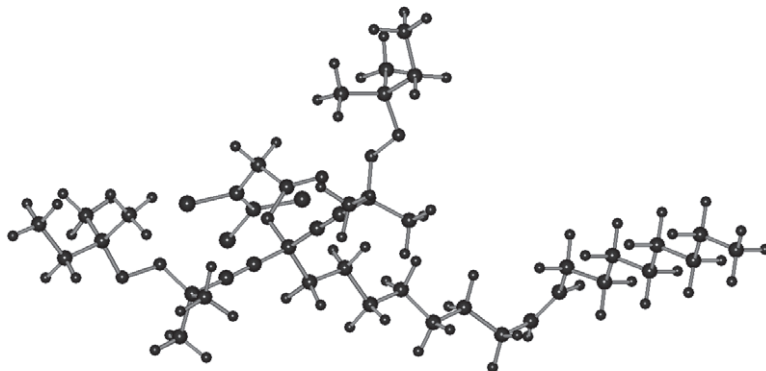


Рис. 8. МПДП ПМЗ модель соединения (XVI), теплота образования
 $H_f = -140.7$ кКал/моль; дипольный момент $D = 2.6$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 3.4. изложены в работе [31].

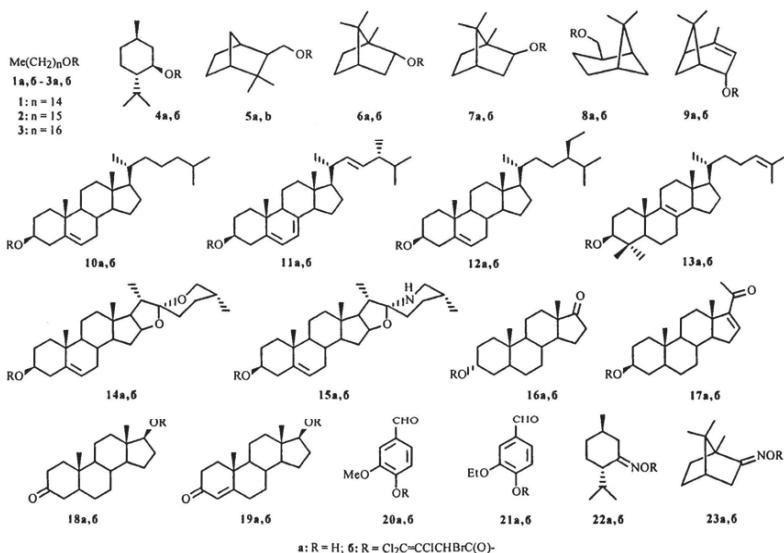
3.5. 2-Бром-3,4,4-трихлорбут-3-еноаты природных спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений

Развитие исследований по введению фармакофорных групп в молекулы природных физиологически активных веществ, связано с вероятностью использования такой модификации для направленного транспорта лекарственных препаратов к определенным типам клеток-мишеней [260]. Фрагменты природных спиртов и фенолов могут служить удобными трейлерами для доставки фармакофорных, в частности галогенсодержащих, групп в целевые клеточные мишени [10].

В работе [35] описано получение ряда производных природных соединений, относящихся к сложным эфирам 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты **16-23б**. Для химической модификации были выбраны следующие соединения: пентадеканол **1а**, гексадеканол (цетиловый спирт) **2а**, гептадеканол **3а**, (-)-(1*R*,2*S*,5*R*)-ментол **4а**, 10-гидроксиметилкамфен **5а**, борнеол **6а**, изоборнеол **7а**, нопол **8а**, *транс*-вербенол **9а**, холестерин **10а**, эргостерин **11а**, β-ситостерин **12а**, ланостерин **13а**, диосгенин **14а**, солсодин **15а**, андростерон **16а**, прегненолон **17а**, 5α-андростан-17β-ол-3-он **18а**, тестостерон **19а**, ванилин **20а**, ванилаль **21а**, оксим (-)-(2*S*,5*R*)-ментона **22а** и оксим *D,L*-камфары **23а**.

Сложные эфиры 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты **16-23б** получали взаимодействием соответствующих гидроксисодержащих соединений **1а-23а** с хлорангидридом 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты в абсолютном бензоле в присутствии пиридина. Оптимальным было найдено стехиометрическое соотношение реагентов 1 : 1 : 1. Избыток пиридина приводил к осмолению реакционной смеси и снижению выхода сложных эфиров. Выходы эфиров 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты **16-23б** составили 84-91%.

Строение синтезированных сложных эфиров **16-23б** было подтверждено данными элементного анализа и ПМР, ИК и УФ спектров, криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле [207]. По данным ПМР спектроскопии, чистота полученных соединений составляла 98±1%. Результаты анализа и определения молекулярной массы всех соединений отвечали вычисленным значениям.



2-Бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновую кислоту синтезировали bromированием доступной 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты [33] элементарным бромом в растворе CCl_4 в условиях кипения реакционной смеси (72 ч). Выход 57%, т. пл. 83-85°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2500-3300 (COOH); 1738 ($\text{C}=\text{O}$); 1589 ($\text{C}=\text{C}$); 722, 814 ($\text{C}-\text{Cl}$); 648 ($\text{C}-\text{Br}$). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц, CDCl_3): 5.93 (CHBr , c), 10.97 (COOH , уш. c).

Хлорангидрид 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты получали кипячением 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты с 2.5-кратным избытком тионилхлорида в CCl_4 [33, 258]. Выход 81%, т. кип. 76-77°C (2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1801 ($\text{C}=\text{O}$); 1584 ($\text{C}=\text{C}$); 728, 825 $\text{C}-\text{Cl}$); 671 ($\text{C}-\text{Br}$). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 6.13 (CHBr , c).

Сложные эфиры 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 16-23б. К раствору 10 ммоль соответствующего соединения **1a-23a** в 50 мл абсолютного бензола добавляли 10 ммоль хлорангидрида 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты. К полученному раствору при перемешивании в течение 3-5 мин по каплям прибавляли раствор 10 ммоль абсолютного пиридина в 10 мл бензола. Реакционную смесь оставляли на 10-12 ч при 20-23°C. Осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат тщательно промывали водой и 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия и сушили хлоридом кальция. Растворитель

удаляли, остаток очищали низкотемпературной кристаллизацией из 96%-ного этанола (соединения **3б**, **6б**, **7б**, **10б-21б**, **23б**) или методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия (соединения **1б**, **2б**, **4б**, **5б**, **8б**, **9б**, **22б**), элюент – гексан.

1-Пентадециловый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 1б.

Выход 90%, d_{20}^{20} 1.1613, n_D^{20} 1.4960. $C_{19}H_{32}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2960, 2924, 2853 (CH_{Alk}); 1765 ($C=O$); 1590 ($C=C$); 1466 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 219 (8000), 238 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.92 (т, Ме), 1.27 [$(CH_2)_{12}$, уш. с], 1.68 (CH_2 , к), 4.23 (CH_2O , т), 5.84 ($CHBr$, с).

1-Гексадециловый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 2б.

Выход 91%, d_{20}^{20} 1.0774, n_D^{20} 1.4830. $C_{20}H_{34}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2963, 2924, 2853 (CH_{Alk}); 1767 ($C=O$); 1588 ($C=C$); 1467 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 218 (8000), 238 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.89 (т, Ме), 1.27 [$(CH_2)_{13}$, уш. с], 1.68 (CH_2 , к), 4.25 (CH_2O , т), 5.84 ($CHBr$, с).

1-Гептадециловый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 3б.

Выход 88%, т. пл. 33-34°C. $C_{21}H_{36}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2954, 2920, 2851 (CH_{Alk}); 1763 ($C=O$); 1588 ($C=C$); 1465 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 219 (8000), 238 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.92 (т, Ме), 1.26 [$(CH_2)_{14}$, уш. с], 1.70 (CH_2 , к), 4.24 (CH_2O , т), 5.84 ($CHBr$, с).

(-)-(1R,2S,5R)-Ментоловый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 4б. Выход 84%, d_{20}^{20} 1.2299, n_D^{20} 1.5100. $C_{14}H_{20}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2957, 2928, 2870 (CH_{Alk}); 1762 ($C=O$); 1587 ($C=C$); 1456 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (8000), 238 (9000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.83 (Ме при C-5, д), 0.94 (Ме₂C, д), 4.74 (CHO, м), 5.82 ($CHBr$, м).

10-Метилкамфеновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 5б. Выход 87%, d_{20}^{20} 1.2324, n_D^{20} 1.5370. $C_{14}H_{18}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2958, 2879 (CH_{Alk}); 1761 ($C=O$); 1586 ($C=C$); 1459 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (8000), 237 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.01 и 1.03 (2Ме при C-2, с и с), 4.70 (CH_2O , д), 5.83 ($CHBr$, м).

Борнеоловый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 6б. Выход 89%, т. пл. 33-34°C. $C_{14}H_{18}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2958, 2876 (CH_{Alk}); 1747 ($C=O$); 1589 ($C=C$); 1454 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 220 (8000), 238 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.87 (Ме при C-1, с), 0.90 (Ме при C-7, с), 0.91 (Ме при C-7, с), 4.95 (CHO, м), 5.87 ($CHBr$, м).

Изоборнеол эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 76. Выход 87%, т. пл. 103-104°C. $C_{14}H_{18}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2961, 2930, 2877 (CH_{Alk}); 1744 ($C=O$); 1593 ($C=C$); 1455 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 219 (8000), 238 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., $J/Гц$): 0.85 (Ме при C-1, с), 0.87 (Ме при C-7, с), 0.94 (Ме при C-7, с), 4.68 (CHO, м), 5.86 (CHBr, м).

Нополовый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 86. Выход 84%, d_{20}^{20} 1.3367, n_D^{20} 1.5375. $C_{14}H_{18}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2984, 2950, 2917, 2876, 2830 (CH_{Alk}); 1765 ($C=O$); 1591 ($C=C$); 1470 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 218 (8000), 240 (9000). Спектр ПМР (δ , м.д., $J/Гц$): 0.80 (Ме, с), 1.29 (Ме, с), 4.25 (CHO, м), 5.86 (CHBr, с).

транс-Вербеноловый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 96. Выход 86%, d_{20}^{20} 1.3420, n_D^{20} 1.5355. $C_{14}H_{16}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3040 ($C=CH$); 2975, 2957, 2936, 2871 (CH_{Alk}); 1758 ($C=O$); 1636, 1590 ($C=C$); 1470, 1440 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (6000), 220 (10000), 240 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., $J/Гц$): 0.91 (Ме, с), 1.35 (Ме, с), 2.04 (Ме, д), 4.80 (CHO, м), 5.40 ($C=CH$, м), 5.88 (CHBr, м).

Холестериновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 106. Выход 90%, т. пл. 95-96°C. $C_{31}H_{46}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3035 ($C=CH$); 2965, 2932, 2867, 2850, 2800 (CH_{Alk}); 1760 ($C=O$); 1634, 1591 ($C=C$); 1467, 1440 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (6000), 221 (11000), 240 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., $J/Гц$): 0.68 (Ме-18, с), 1.03 (Ме-19, с), 4.70 (H-3, м), 5.38 (H-6, м), 5.82 (CHBr, с).

Эргостериновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 116. Выход 90%, т. пл. 110-111°C. $C_{32}H_{44}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3045 ($C=CH$); 2970, 2956, 2928, 2853 (CH_{Alk}); 1759 ($C=O$); 1660, 1640, 1592 ($C=C$); 1468 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (18000), 222 (12000), 242 (12000), 265 (10000). Спектр ПМР (δ , м.д., $J/Гц$): 0.63 (Ме-18, с), 1.03 (Ме-19, с), 4.75 (H-3, м), 5.05-5.75 (H-6, H-7, H-22, H-23, м), 5.82 (CHBr, с).

β -Ситостериновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 126. Выход 88%, т. пл. 103-104°C. $C_{33}H_{50}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3035 ($C=CH$); 2959, 2934, 2867, 2851 (CH_{Alk}); 1758 ($C=O$); 1635, 1592 ($C=C$); 1466, 1450 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (6000), 222 (11000), 240 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., $J/Гц$): 0.68 (Ме-18, с), 1.04 (Ме-19, с), 4.70 (H-3, м), 5.36 (H-6, м), 5.82 (CHBr, с).

Ланостериновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 136. Выход 87%, т. пл. 97-98°C. $C_{34}H_{50}BrCl_3O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3030 ($C=CH$); 2949, 2928, 2872, 2840 (CH_{Alk}); 1761 ($C=O$); 1645, 1630, 1590 ($C=C$); 1466, 1453 (CH_2).

УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (10000), 221 (12000), 240 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.70 (Me-18, c), 1.04 (Me-19, c), 4.47 (H-3, м), 5.17 (H-24, м), 5.86 (CHBr, c).

Диосгениновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 146.

Выход 86%, т. пл. 175-176°C. $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{BrCl}_3\text{O}_4$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3040 (C=CH); 2950, 2935, 2905, 2871, 2852 (CH_{Alk}); 1760 (C=O); 1630, 1590 (C=C); 1455 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (6000), 221 (11000), 240 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.78 (Me-18, c), 1.04 (Me-19, c), 4.46 (H-3, м), 5.38 (H-6, м), 5.82 (CHBr, c).

Соласодиновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 156.

Выход 84%, т. пл. 231-232°C. $\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{BrCl}_3\text{NO}_3$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3040 (C=CH); 2960, 2930, 2872, 2852 (CH_{Alk}); 1762 (C=O); 1632, 1580 (C=C); 1455 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (7000), 222 (12000), 240 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.79 (Me-18, c), 1.04 (Me-19, c), 4.40 (H-3, м), 5.30 (H-6, м), 5.80 (CHBr, c).

Андростероновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 166.

Выход 90%, т. пл. 129-130°C. $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{BrCl}_3\text{O}_3$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2976, 2933, 2857 (CH_{Alk}); 1757, 1741 (C=O); 1589 (C=C); 1470, 1451 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 217 (9000), 236 (9000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.86 (Me-18, c), 1.26 (Me-19, c), 4.80 (H-3, м), 5.82 (CHBr, c).

Прегненолоновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 176.

Выход 91%, т. пл. 131-132°C. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BrCl}_3\text{O}_3$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3074 (C=CH); 2968, 2933, 2914, 2854 (CH_{Alk}); 1758, 1660 (C=O); 1630, 1590 (C=C); 1470, 1452 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 225 (15000), 240 (10000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.89 (Me-18, c), 1.25 (Me-19, c), 2.26 (Me-21, c), 4.80 (H-3, м), 5.82 (CHBr, c), 6.70 (H-16, м).

5 α -Андростан-17 β -(2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-енилокси)-3-он 186.

Выход 84%, т. пл. 81-82°C. $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{BrCl}_3\text{O}_3$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2978, 2935, 2860 (CH_{Alk}); 1760, 1660 (C=O); 1589 (C=C); 1470, 1455 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 218 (9000), 238 (9000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.87 (Me-18, c), 1.22 (Me-19, c), 4.70 (H-17, м), 5.86 (CHBr, c).

Тестостероновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 196.

Выход 90%, т. пл. 53-54°C. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BrCl}_3\text{O}_3$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3033 (C=CH); 2965, 2941, 2890, 2875, 2854 (CH_{Alk}); 1761, 1673 (C=O); 1617, 1589 (C=C); 1478, 1449, 1435 (CH_2). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 219 (10000), 242 (20000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.88 (Me-18, c), 1.20 (Me-19, c), 4.70 (H-17, м), 5.91 (CHBr, c), 7.72 (H-4, м).

Ванилиновый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 206.

Выход 90%, т. пл. 103-104°C. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrCl}_3\text{O}_4$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3085, 3060, 3010

(CH_{Ar}); 2985, 2955, 2923, 2885, 2854, 2745 (CH_{Alk}); 1786, 1697 (C=O); 1601, 1504, 1423, 1396 (Ar). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (8000), 222 (20000), 240 (12000), 260 (8000), 310 (3000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.91 (MeO, с), 6.15 (CHBr, с), 7.15-7.60 (C₆H₃, м), 9.97 (CHO, с). Рис. 9.

Ванилалевый эфир 2-бром-3,4,4-трихлорбут-3-еновой кислоты 216. Выход 91%, т. пл. 84-85°C. C₁₃H₁₀BrCl₃O₄. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3060, 3010 (CH_{Ar}); 2987, 2925, 2900, 2860, 2850, 2745 (CH_{Alk}); 1785, 1693 (C=O); 1599, 1504, 1439, 1392 (Ar). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (9000), 223 (20000), 240 (11000), 260 (8000), 310 (3000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.44 (Me, т), 4.18 (CH₂, к), 6.14 (CHBr, с), 7.20-7.64 (C₆H₃, м), 9.96 (CHO, с).

(-)-1-(2-Бром-3,4,4-трихлорбут-3-енилоксиимино)ментан 226. Выход 89%, d_{20}^{20} 1.3938, n_D^{20} 1.5405. C₁₄H₁₉BrCl₃NO₂. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2959, 2928, 2870 (CH_{Alk}); 1778 (C=O); 1635 (C=N); 1587 (C=C); 1456 (CH₂). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 209 (5000), 219 (9000), 238 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.98 (Me-5, д), 1.04 (Me₂C, д), 5.99 (CHBr, с).

(E)-2-(2-Бром-3,4,4-трихлорбут-3-енилоксиимино)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан 236. Выход 88%, т. пл. 94-95°C. C₁₄H₁₇BrCl₃NO₂. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2980, 2960, 2942, 2888, 2872 (CH_{Alk}); 1774 (C=O); 1664 (C=N); 1590 (C=C); 1451 (CH₂). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 210 (5000), 220 (9000), 240 (9000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.83 (Me-1, с), 0.95 (Me-7, с), 1.11 (Me-7, с), 5.97 (CHBr, с).

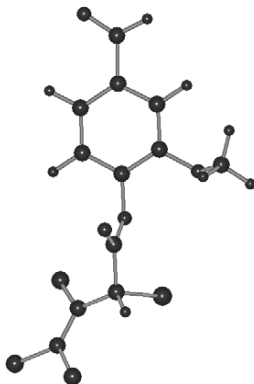


Рис. 9. МПДП ПМЗ [261-263] модель соединения **206**, теплота образования

$H_f = -113.5$ кКал/моль; дипольный момент $D = 2.3$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 3.5. изложены в работе [35].

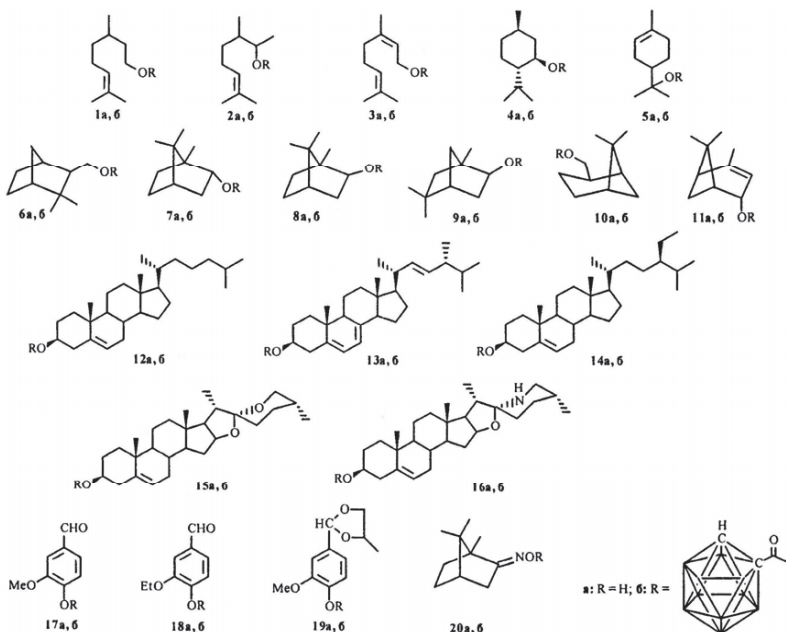
Глава 4. Сложные эфиры карборанкарбоновых кислот

В мировую практику клинической онкологии интенсивно внедряются новые современные технологии лечения опухолевых заболеваний – монарная (радиологическое уничтожение новообразований с помощью введения соответствующих короткоживущих радионуклидов) [264]; бинарная (или нейтронозахватная): эта технология разработана для избирательного воздействия на злокачественные новообразования и использует тропные к опухолям препараты, содержащие нерадиоактивные нуклиды (B^{10} , Cd^{113} , Gd^{157} и др.), которые, поглощая тепловые нейтроны, способны генерировать вторичное α -излучение, губительное для целевых опухолевых клеток-мишеней и достаточно безопасное для нормальных, здоровых органов и тканей [265, 266]; и триадная – последовательное введение в организм комбинации из двух и более, по отдельности неактивных и безвредных компонентов, тропных к опухолевым тканям и способным в них селективно накапливаться, вступать друг с другом в химическое взаимодействие и уничтожать опухолевые новообразования под действием слабых сенсibiliзирующих внешних воздействий или излучений.

Применение соединений бора для бор-нейтроно-захватной терапии онкологических заболеваний было впервые предложено Locher G.L. еще в 1936 году [265, 266]. Это бинарная радиотерапия, при которой тепловые нейтроны улавливаются ядрами ^{10}B . Захват нейтронов приводит к образованию возбужденного ядра ^{11}B , которое расщепляется до высокоэнергичных ионов $^4He^{2+}$ и $^7Li^{3+}$. Гибель опухолевой клетки вызывается высвобождением этих заряженных частиц, которые создают ионизированные треки вдоль своих траекторий, приводящие к повреждению клетки. Одним из перспективных направлений поиска объектов для получения борных кластеров, специфически сорбирующихся и накапливающихся в опухолевых клетках, и необходимых для диагностики и лечения рака, является синтез производных карборанов. В этом отношении представляют определенный интерес работы, выполненные в ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси» [18, 40, 86-100, 264, 267-285]. Особенно перспективным представляется использование простых и сложноэфирных ковалентных химических связей в качестве линкеров для прикрепления карборановых кластеров к фрагментам природных соединений [285].

4.1. Сложные эфиры *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты и природных терпеновых спиртов, стерина, фенолов и оксима камфары

В работе [87] описано получение ряда производных терпеновых спиртов, стерина, растительных фенолов и оксима камфары, являющихся сложными эфирами *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты и природных терпеновых спиртов, стерина, фенолов и оксима камфары **16-20б**, синтезированным с целью их дальнейшего изучения и скрининга в качестве агентов бор-нейтроно-захватной терапии онкологических заболеваний [84, 85]. В качестве исходных соединений для химической модификации были использованы следующие природные соединения: цитронеллол **1а**, эленол **2а**, нерол **3а**, (-)-(*1R,2S,5R*)-ментол **4а**, терпинеол **5а**, 10-гидроксиметилкамфен **6а**, борнеол **7а**, изоборнеол **8а**, изофенхол **9а**, нопол **10а**, *транс*-вербенол **11а**, холестерин **12а**, эргостерин **13а**, β -ситостерин **14а**, диосгенин **15а**, соласодин **16а**, ванилин **17а**, ванилаль **18а**, 1,2-пропиленгликольацеталь ванилина **19а**, оксим *D,L*-камфары **20а**.



Сложные эфиры *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты **16-206** получали взаимодействием соответствующих гидроксисодержащих соединений **1a-20a** с хлорангидридом *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты в абсолютном бензоле в присутствии пиридина. Было найдено оптимальное стехиометрическое соотношение реагентов 1 : 1 : 1. Выходы эфиров *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты **16-206** составляли 80-90%.

Строение сложных эфиров *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты **16-206** подтверждено данными элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектров, криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле [207]. По данным ПМР спектроскопии, чистота полученных соединений 98±1%. Результаты анализа и определения молекулярной массы всех синтезированных соединений отвечали вычисленным значениям.

o-Карборан-*C*-карбоновую кислоту и ее хлорангидрид получали по методикам работы [79].

Эфиры *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 16-206. 5 Ммоль соответствующего спирта, фенола или оксима **1a-20a** растворяли в 50 мл абсолютного бензола. К полученному раствору добавляли 5 ммоль сухого пиридина и при охлаждении до 10°C и перемешивании путем встряхивания 5 ммоль хлорангидрида *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты. Реакционную смесь оставляли на 2-3 сут при 20-23°C. Осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат тщательно промывали водой и 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия и сушили хлоридом кальция. Растворитель удаляли, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 кмк, элюент – гексан (соединения **16-36**, **56**, **196**) или низкотемпературной кристаллизацией из 96%-ного этанола (соединения **46**, **66-186**, **206**).

Цитронеллоловый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 16. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9842, n_D^{20} 1.5140. C₁₃H₃₀B₁₀O₂. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3074 (CH_{Карб.}); 2965, 2927, 2874, 2854 (CH_{Alk}); 2608, 2582 (BH); 1747 (C=O); 1670 (C=C); 1456 (CH₂); 1283 (C-O). УФ спектр (λ_{\max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.91 (Me при C-3, д), 1.61 и 1.68 (2Me при C-7, с и с), 4.03 (CH_{Карб.}, уш. с), 4.12 (2H-1, т), 5.06 (H-6, м).

Эленоловый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 26. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.9822, n_D^{20} 1.5075. C₁₃H₃₀B₁₀O₂. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3075 (CH_{Карб.}); 2965, 2928, 2877, 2859 (CH_{Alk}); 2607, 2582 (BH); 1742 (C=O); 1645 (C=C); 1453 (CH₂); 1281 (C-O). УФ спектр (λ_{\max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.93 (Me

при C-2, д), 1.33 (Ме при C-1, д), 1.60 и 1.68 (2Ме при C-6, с и с), 4.03 (CH_{Карб.}, уш. с), 4.62 (H-1, т), 5.12 (H-5, м).

Нероловый эфир *o*-карборан-С-карбоновой кислоты 3б. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9895, n_D^{20} 1.5135. C₁₃H₂₈B₁₀O₂. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3074 (CH_{Карб.}); 2966, 2926, 2856 (CH_{Алк.}); 2608, 2582 (ВН); 1745 (C=O); 1670, 1645 (C=C); 1447 (CH₂); 1278 (C-O). УФ спектр (λ_{\max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.60 и 1.70 (2Ме при C-7, с и с), 1.78 (Ме при C-3, уш. с), 4.04 (CH_{Карб.}, уш. с), 4.56 (2H-1, м), 4.93-5.42 (H-2, H-6, м).

(-)-(1R,2S,5R)-Ментоловый эфир *o*-карборан-С-карбоновой кислоты 4б. Выход 86%, т. пл. 94-95°C. C₁₃H₃₀B₁₀O₂. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3089 (CH_{Карб.}); 2958, 2920, 2900, 2870, 2846 (CH_{Алк.}); 2634, 2626, 2600, 2583, 2560 (ВН); 1733 (C=O); 1465, 1451 (CH₂); 1290, 1278 (C-O). УФ спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 245 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.83 (Ме при C-3, д), 0.92 (Ме₂C при C-6, д), 4.06 (CH_{Карб.}, уш. с), 4.75 (H-1, дт).

Терпинеоловый эфир *o*-карборан-С-карбоновой кислоты 5б. Выход 80%, d_{20}^{20} 0.9870, n_D^{20} 1.5015. C₁₃H₂₈B₁₀O₂. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3075 (CH_{Карб.}); 2966, 2928, 2879, 2859 (CH_{Алк.}); 2607, 2582 (ВН); 1743 (C=O); 1674 (C=C); 1452 (CH₂); 1281 (C-O). УФ спектр (λ_{\max} , ϵ): 205 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.18 (Ме₂C при C-4 с), 1.65 (Ме при C-1, с), 4.05 (CH_{Карб.}, уш. с), 5.45 (H-2, м).

10-Метилкамфеновый эфир *o*-карборан-С-карбоновой кислоты 6б. Выход 82%, т. пл. 23-24°C. C₁₃H₂₈B₁₀O₂. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3073 (CH_{Карб.}); 2959, 2926, 2870 (CH_{Алк.}); 2606, 2582 (ВН); 1745 (C=O); 1469 (CH₂); 1280 (C-O). УФ спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 247 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.02 (2Ме при C-2, с), 3.00 (H-3, уш. с), 4.05 (CH_{Карб.}, уш. с), 5.66 (2H-10, д).

Борнеоловый эфир *o*-карборан-С-карбоновой кислоты 7б. Выход 87%, т. пл. 127-128°C. C₁₃H₂₈B₁₀O₂. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3072 (CH_{Карб.}); 2958, 2922, 2886, 2872 (CH_{Алк.}); 2603, 2585 (ВН); 1739 (C=O); 1454 (CH₂); 1304, 1286 (C-O). УФ спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 245 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.83 (Ме при C-1, с), 0.88 и 0.90 (2Ме при C-7, с и с), 4.06 (CH_{Карб.}, уш. с), 4.92 (H-2, м).

Изоборнеоловый эфир *o*-карборан-С-карбоновой кислоты 8б. Выход 84%, т. пл. 131-132°C. C₁₃H₂₈B₁₀O₂. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3073 (CH_{Карб.}); 2957, 2920, 2884 (CH_{Алк.}); 2604, 2585 (ВН); 1740 (C=O); 1455 (CH₂); 1299, 1282 (C-O). УФ спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 245 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.90 (Ме при C-1, с), 0.91 и 0.98 (2Ме при C-7, с и с), 4.06 (CH_{Карб.}, уш. с), 4.72 (H-2, м).

Изофенхоловый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 9б. Выход 86%, т. пл. 104-105°C. $C_{13}H_{28}B_{10}O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3070 ($CH_{Карб.}$); 2963, 2945, 2928, 2871 ($CH_{Алк.}$); 2610, 2580 (ВН); 1737 ($C=O$); 1451 (CH_2); 1285 ($C-O$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 245 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.92 (Me при C-1, с), 1.02 (2Me при C-5, с), 4.06 ($CH_{Карб.}$, уш. с), 4.44 (H-2, м).

Нополовый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 10б. Выход 88%, т. пл. 32-33°C. $C_{13}H_{28}B_{10}O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3074 ($CH_{Карб.}$); 2984, 2951, 2918, 2880, 2833 ($CH_{Алк.}$); 2607, 2582 (ВН); 1747 ($C=O$); 1465 (CH_2); 1281 ($C-O$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (300), 220 (150), 244 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.82 (Me, с), 1.28 (Me, с), 4.06 ($CH_{Карб.}$, уш. с), 4.14 (2H-2, т).

***транс*-Вербеноловый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 11б.** Выход 80%, т. пл. 57-58°C. $C_{13}H_{26}B_{10}O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3076 ($CH_{Карб.}$); 2990, 2960, 2926, 2871 ($CH_{Алк.}$); 2604, 2581 (ВН); 1746 ($C=O$); 1635 ($C=C$); 1466, 1445 (CH_2); 1277 ($C-O$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.88 (Me, с), 1.35 (Me, с), 1.74 (Me при C-4, уш. с), 4.06 ($CH_{Карб.}$, уш. с), 4.74 (H-2, м), 5.30 (H-3, м).

Холестериновый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 12б. Выход 84%, т. пл. 101-102°C. $C_{30}H_{56}B_{10}O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3075 ($CH_{Карб.}$); 2965, 2931, 2902, 2866, 2852 ($CH_{Алк.}$); 2607, 2584 (ВН); 1743 ($C=O$); 1638 ($C=C$); 1466, 1442 (CH_2); 1278 ($C-O$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.69 (Me-18, с), 1.03 (Me-19, с), 4.06 ($CH_{Карб.}$, уш. с), 4.72 (H-3, м), 5.38 (H-6, м).

Эргостериновый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 13б. Выход 81%, т. пл. 132-133°C. $C_{31}H_{54}B_{10}O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3073 ($CH_{Карб.}$); 3040 ($=CH$); 2964, 2930, 2902, 2864, 2852 ($CH_{Алк.}$); 2607, 2580 (ВН); 1744 ($C=O$); 1640 ($C=C$); 1466, 1444 (CH_2); 1278 ($C-O$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (12000), 242 (5000), 264 (10000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.64 (Me-18, с), 1.03 (Me-19, с), 4.06 ($CH_{Карб.}$, уш. с), 4.73 (H-3, м), 5.05-5.75 (H-6, H-7, H-22, H-23, м).

β -Ситостериновый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 14б. Выход 83%, т. пл. 118-119°C. $C_{32}H_{60}B_{10}O_2$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3075 ($CH_{Карб.}$); 3040 ($=CH$); 2958, 2933, 2867, 2852 ($CH_{Алк.}$); 2604, 2581 (ВН); 1742 ($C=O$); 1635 ($C=C$); 1464, 1445 (CH_2); 1290, 1281 ($C-O$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.68 (Me-18, с), 1.03 (Me-19, с), 4.06 ($CH_{Карб.}$, уш. с), 4.70 (H-3, м), 5.37 (H-6, м).

Диосгениновый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 15б. Выход 80%, т. пл. 188-189°C. $C_{30}H_{52}B_{10}O_4$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3072 ($CH_{Карб.}$); 3040 ($=CH$);

2949, 2940, 2907, 2870, 2854 (CH_{Alk}); 2612, 2606, 2575 (BH); 1732 ($\text{C}=\text{O}$); 1630 ($\text{C}=\text{C}$); 1455 (CH_2); 1294 ($\text{C}-\text{O}$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.80 (Me-18, с), 1.04 (Me-19, с), 4.06 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$, уш. с), 4.40 (H-3, м), 5.39 (H-6, м).

Соласодиновый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 166. Выход 80%, т. пл. 300°C, разл. $\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{B}_{10}\text{NO}_3$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3074 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 3042 ($=\text{CH}$); 2933, 2901, 2869, 2849 (CH_{Alk}); 2528 (BH); 1735 ($\text{C}=\text{O}$); 1630 ($\text{C}=\text{C}$); 1457 (CH_2); 1288 ($\text{C}-\text{O}$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.80 (Me-18, с), 1.04 (Me-19, с), 4.06 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$, уш. с), 4.40 (H-3, м), 5.34 (H-6, м).

Ванилиновый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 176. Выход 83%, т. пл. 53-54°C. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{O}_4$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3066 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 3010 (CH_{Ar}); 2977, 2940, 2930, 2855 (CH_{Alk}); 2610, 2581 (BH); 1703, 1772 ($\text{C}=\text{O}$); 1605, 1501, 1464, 1424, 1394 (Ar); 1280, 1260 ($\text{C}-\text{O}$); 800, 780, 732, 709 (CH_{Ar}). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (9000), 224 (12000), 260 (8000), 308 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.91 (MeO, с), 4.18 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$, уш. с), 7.07-7.60 (C_6H_3 , м), 9.96 (CHO, с).

Ванилалевый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 186. Выход 81%, т. пл. 86-87°C. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{O}_4$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3066 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 3010 (CH_{Ar}); 2987, 2938, 2927, 2903, 2850 (CH_{Alk}); 2614, 2594 (BH); 1772, 1697 ($\text{C}=\text{O}$); 1603, 1500, 1481, 1437, 1392 (Ar); 1279, 1260 ($\text{C}-\text{O}$); 800, 742, 729, 710 (CH_{Ar}). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (9000), 224 (13000), 260 (8000), 309 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.45 (Me, т), 4.08 (CH_2 , к), 4.16 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$, уш. с), 7.04-7.55 (C_6H_3 , м), 9.94 (CHO, с).

4-(4-Метил-1,3-диоксолан-2-ил)-2-метоксифениловый эфир *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты 196. Выход 80%, d_{20}^{20} 1.1234, n_D^{20} 1.5520. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{O}_5$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3072 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 3010 (CH_{Ar}); 2975, 2940, 2879 (CH_{Alk}); 2606, 2581 (BH); 1770 ($\text{C}=\text{O}$); 1607, 1507, 1465, 1424, 1394, 1381 (Ar); 1270 ($\text{C}-\text{O}$); 801, 780, 732, 711 (CH_{Ar}). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (9000), 220 (10000), 260 (4000), 278 (3000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.20-1.45 (CH, м), 3.35-4.60 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$, и CH_2 , м), 3.82 (MeO, с), 5.80 (CH, с), 6.78-7.60 (C_6H_3 , м).

(*E*)-(o-Карборан-*C*-метаноилоксиимино)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан 206. Выход 89%, т. пл. 94-95°C. $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{B}_{10}\text{NO}_2$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3068 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 2963, 2925, 2890, 2870 (CH_{Alk}); 2609, 2583 (BH); 1766 ($\text{C}=\text{O}$); 1658 ($\text{C}=\text{N}$); 1450 (CH_2); 1261 ($\text{C}-\text{O}$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 2095 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.85 (Me при C-1, с), 1.00 и 1.07 (2Me при C-7, с и с), 4.07 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$, уш. с).

Более подробно материалы подглавы 4.1. изложены в работе [87].

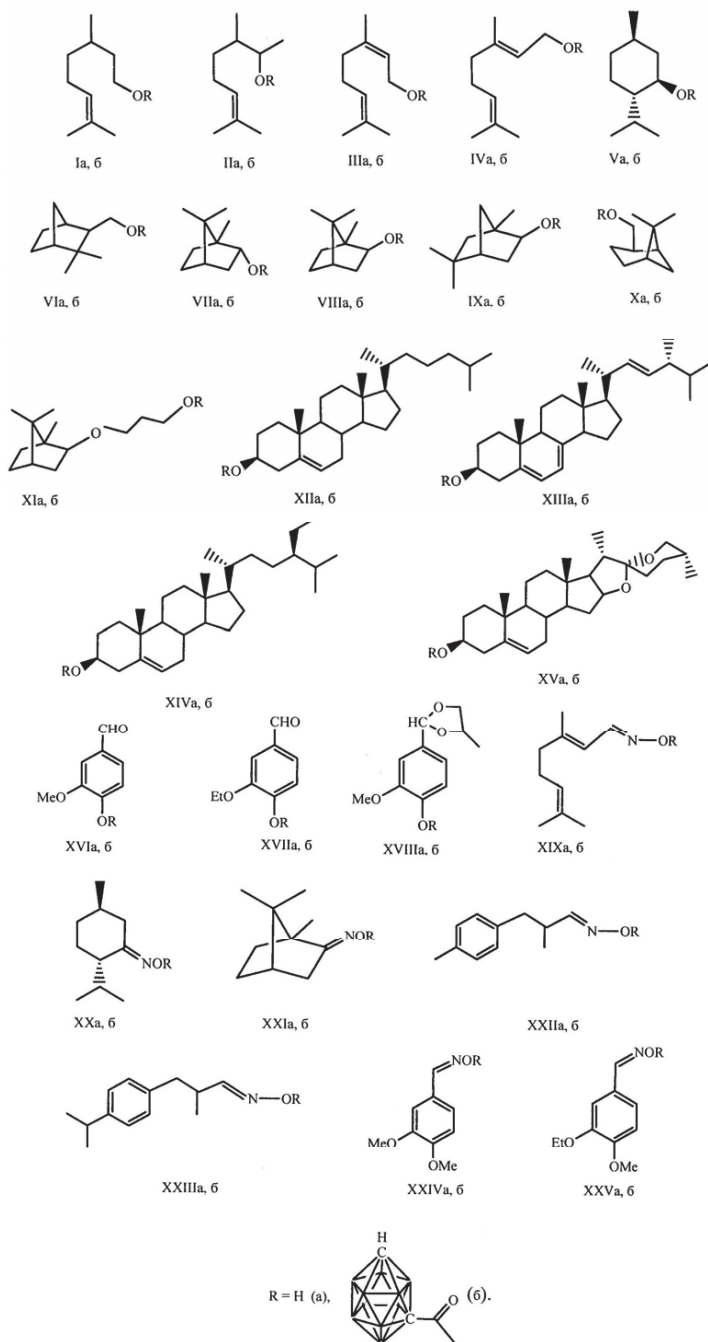
4.2. Сложные эфиры *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты и терпенолов, растительных фенолов и оксимонов природных карбонильных соединений

В работе [89] описано получение ряда производных терпеновых спиртов, стеренов, растительных фенолов и оксимонов карбонильных соединений, являющихся сложными эфирами *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты и природных терпеновых спиртов, стеренов, фенолов и оксимонов карбонильных соединений (Iб-XXVб). Для химической модификации были выбраны следующие природные соединения и их производные: цитронеллол (Iа), эленол (IIа), нерол (IIIа), гераниол (IVа), (-)-(1*R*,2*S*,5*R*)-ментол (Va), 10-гидроксикамфен (VIа), борнеол (VIIа), изоборнеол (VIIIа), изофенхол (IXа), нопол (Xа), 3-изоборнил оксипропанол (XIа), холестерин (XIIа), эргостерин (XIIIа), β-ситостерин (XIVа), диосгенин (XVa), ванилин (XVIа), ваниль (XVIIа), пропиленгликоляцеталь ванилина (XVIIIа), оксим цитраля (XIXа), (*E*)-оксим ментона (XXа), оксим *D,L*-камфары (XXIа), оксим жасмаранга (XXIIа), оксим цикламенальдегида (XXXIIIа), оксим вератрового альдегида (XXIVа) и оксим 3-метокси-4-этоксibenзальдегида (XXVa).

Сложные эфиры *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты (Iб-XXVб) получали взаимодействием соответствующих гидроксилсодержащих соединений (Iа-XXVa) с хлорангидридом *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты в абсолютном бензоле а присутствии пиридина (оптимальное стехиометрическое соотношение реагентов 1 : 1 : 1). Выходы эфиров *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты (Iб-XXVб) составляли 83-93%.

Состав и строение синтезированных сложных эфиров *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты (Iб-XXVб) подтверждено данными элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектров, криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле [207]. По данным ПМР спектроскопии, чистота полученных соединений 98±1%. Результаты анализа и определения молекулярной массы всех синтезированных соединений отвечали вычисленным значениям.

m-Карборан-*C*-карбовую кислоту и ее хлорангидрид получали по методикам работы [79].



Эфиры *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты (Iб-XXVб). 5 Ммоль соответствующего спирта, фенола или оксима (Iа-XXVa) растворяли в 50 мл абсолютного бензола. К полученному раствору добавляли 5 ммоль сухого пиридина и при охлаждении до 10°C и перемешивании путем встряхивания 5 ммоль хлорангидрида *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты. Реакционную смесь оставляли на 2-3 сут при 20-23°C. Осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат тщательно промывали водой и 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия и сушили хлоридом кальция. Растворитель удаляли, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 кмк, элюент – гексан [соединения (Iб-Vб, Xб, XIб, XVIIIб-XXб)] или низкотемпературной кристаллизацией из 96%-ного этанола [соединения (VIб-IXб, XIIб-XVIIIб, XXIб-XXVб)].

3,7-Диметил-6-октенил-*m*-карборан-*C*-карбоксилат (Iб). Выход 92%, d_{20}^{20} 0.9604, n_D^{20} 1.5155. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3067 (CH_{Карб.}); 2964, 2926, 2915, 2873, 2853 (CH_{Алк.}); 2609 (ВН); 1745 (C=O); 1678 (C=C); 1454 (CH₂); 1269, 1000 (C-O), 731, 726 (CH_{Карб.}). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.92 с (Me при C³), 1.62 с и 1.69 с (2Me при C⁷), 2.96 уш. с (CH_{Карб.}), 4.17 т (2H¹), 5.09 м (H⁶). Найдено, %: C 48.13; H 9.35; B 32.79. *M* 319.7. C₁₃H₃₀B₁₀O₂. Вычислено, %: C 47.82; H 9.26; B 33.11. *M* 326.5.

1,2,6-Триметил-5-гептенил-5-*m*-карборан-*C*-карбоксилат (IIб). Выход 86%, d_{20}^{20} 0.9965, n_D^{20} 1.5095. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3067 (CH_{Карб.}); 2930, 2878, 2858 (CH_{Алк.}); 2609 (ВН); 1741 (C=O); 1645 (C=C); 1452 (CH₂); 1270, 999 (C-O), 731, 726 (CH_{Карб.}). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.85 м (Me при C²), 1.19 м (Me при C¹), 1.62 с и 1.71 с (2Me при C⁶), 3.02 уш. с (CH_{Карб.}), 4.64 м (H¹), 5.08 м (H⁵). Найдено, %: C 48.18; H 9.30; B 32.84. *M* 318.1. C₁₃H₃₀B₁₀O₂. Вычислено, %: C 47.82; H 9.26; B 33.11. *M* 326.5.

(2Z)-3,7-Диметил-2,6-октадиенил-*m*-карборан-*C*-карбоксилат (IIIб). Выход 90%, d_{20}^{20} 1.0246, n_D^{20} 1.5280. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3065 (CH_{Карб.}); 3030 (=CH); 2968, 2924, 2856 (CH_{Алк.}); 2609 (ВН); 1744 (C=O); 1667, 1645 (C=C); 1446 (CH₂); 1256, 998 (C-O); 728 (CH_{Карб.}). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 204 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.62 с и 1.70 с (2Me при C⁷), 1.78 уш. с (Me при C³), 2.12 д (2H⁴ и 2H⁵), 2.98 уш. с (CH_{Карб.}), 4.58 м (2H¹), 5.06 м и 5.28 м (H² и H⁶). Найдено, %: C 48.58; H 8.86; B 33.10. *M* 317.8. C₁₃H₂₈B₁₀O₂. Вычислено, %: C 48.12; H 8.70; B 33.32. *M* 324.5.

(2E)-3,7-Диметил-2,6-октадиенил-м-карборан-С-карбоксилат (IVб).

Выход 84%, d_{20}^{20} 1.0382, n_D^{20} 1.5190. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3066 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 3030 ($=\text{CH}$); 2965, 2926, 2870, 2855 ($\text{CH}_{\text{Алк}}$); 2609 (ВН); 1745 ($\text{C}=\text{O}$); 1668, 1647 ($\text{C}=\text{C}$); 1452 (CH_2); 1267, 999 ($\text{C}-\text{O}$); 731, 726 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 1.50-1.80 м (2Ме при C^7 и Ме при C^3), 2.08 д (2H^4 и 2H^5), 2.98 уш. с ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$), 4.61 м (2H^1), 5.06 м и 5.26 м (H^2 и H^6). Найдено, %: С 48.44; Н 8.81; В 33.16. M 318.2. $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 48.12; Н 8.70; В 33.32. M 324.5.

(1R,2S,5R)-Изопропил-5-метилциклогексил-м-карборан-С-карбоксилат

(Vб). Выход 89%, d_{20}^{20} 1.0738, n_D^{20} 1.5140. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3066 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 2958, 2927, 2871 ($\text{CH}_{\text{Алк}}$); 2609 (ВН); 1740 ($\text{C}=\text{O}$); 1456 (CH_2); 1265, 999 ($\text{C}-\text{O}$); 731, 726 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 243 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 0.73 (Ме при C^3), 0.91 д (Me_2C при C^6), 2.98 уш. с ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$), 4.62 дт (H^1). Найдено, %: С 48.09; Н 9.27; В 32.90. M 314.7. $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{B}_{10}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 47.82; Н 9.26; В 33.11. M 326.5.

10-Камфенил-м-карборан-С-карбоксилат (VIб).

Выход 93%, т. пл. 156-157°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3065 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 2959, 2925, 2975, 2868 ($\text{CH}_{\text{Алк}}$); 2608 (ВН); 1741 ($\text{C}=\text{O}$); 1460, 1450 (CH_2); 1278, 1257, 1000 ($\text{C}-\text{O}$); 731, 725 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 245 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 1.01 с и 1.03 с (2Ме при C^2), 2.94 уш. с (H^3), 2.97 уш. с ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$), 4.57 д (2H^{10}). Найдено, %: С 48.29; Н 8.83; В 33.11. M 317.6. $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 48.12; Н 8.70; В 33.32. M 324.5.

Борнил-м-карборан-С-карбоксилат (VIIб).

Выход 90%, т. пл. 162-163°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3064 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 2957, 2924, 2885, 2872 ($\text{CH}_{\text{Алк}}$); 2609 (ВН); 1739 ($\text{C}=\text{O}$); 1454 (CH_2); 1303, 1287, 1013, 1000 ($\text{C}-\text{O}$); 731, 724 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 244 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 0.82 с (Ме при C^1), 0.88 с (2Ме при C^7), 3.03 уш. с ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$), 4.88 м (H^2). Найдено, %: С 48.35; Н 8.87; В 33.17. M 320.4. $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 48.12; Н 8.70; В 33.32. M 324.5.

Изоборнил-м-карборан-С-карбоксилат (VIIIб).

Выход 89%, т. пл. 167-168°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3064 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 2955, 2933, 2876 ($\text{CH}_{\text{Алк}}$); 2609 (ВН); 1737 ($\text{C}=\text{O}$); 1455 (CH_2); 1265, 1001 ($\text{C}-\text{O}$); 731, 724 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 245 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 0.83 с (Ме при C^1), 0.90 с и 1.01 с (2Ме при C^7), 3.03 уш. с ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$), 4.78 м (H^2). Найдено, %: С 48.50; Н

8.79; В 33.05. *M* 319.0. $C_{13}H_{28}B_{10}O_2$. Вычислено, %: С 48.12; Н 8.70; В 33.32. *M* 324.5.

2-Изофенхил-м-карборан-С-карбоксилат (IXб). Выход 87%, т. пл. 112-113°C. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3065 ($CH_{Карб.}$); 2958, 2927, 2870 ($CH_{Алк.}$); 2609 (ВН); 1740 (C=O); 1453 (CH_2); 1280, 1268, 1007 (C-O); 731, 724 ($CH_{Карб.}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 245 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.93 с (Ме при C^1), 1.02 с (2Ме при C^5), 2.15-2.45 м (H^4), 2.97 уш. с ($CH_{Карб.}$), 4.47 м (H^2). Найдено, %: С 48.43; Н 8.88; В 32.97. *M* 318.3. $C_{13}H_{28}B_{10}O_2$. Вычислено, %: С 48.12; Н 8.70; В 33.32. *M* 324.5.

7,7-Диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-илметил-м-карборан-С-карбоксилат (Хб). Выход 90%, d_{20}^{20} 1.0268, n_D^{20} 1.5375. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3066 ($CH_{Карб.}$); 2986, 2951, 2917, 2880, 2832 ($CH_{Алк.}$); 2609 (ВН); 1745 (C=O); 1467 (CH_2); 1271, 1001 (C-O); 731, 726 ($CH_{Карб.}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (300), 220 (150), 244 (100). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.82 с (Ме), 1.28 с (Ме), 2.97 уш. с ($CH_{Карб.}$), 4.14 т ($2H^2$). Найдено, %: С 48.23; Н 8.76; В 33.08. *M* 317.1. $C_{13}H_{28}B_{10}O_2$. Вычислено, %: С 48.12; Н 8.70; В 33.32. *M* 324.5.

3-(Изоборнилокси)пропил-м-карборан-С-карбоксилат (XIб). Выход 89%, d_{20}^{20} 1.0598, n_D^{20} 1.5210. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3066 ($CH_{Карб.}$); 2989, 2951, 2927, 2876 ($CH_{Алк.}$); 2609 (ВН); 1747 (C=O); 1475, 1453 (CH_2); 1268, 1119, 1078, 1001 (C-O); 731, 726 ($CH_{Карб.}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (300), 220 (150), 245 (120). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.81 с (Ме при C^1), 0.87 с и 0.94 с (2Ме при C^7), 1.87 т (CH_2O), 3.03 уш. с ($CH_{Карб.}$), 3.13 м (H^2), 3.42 м (CH_2), 4.22 т (CH_2O). Найдено, %: С 50.41; Н 9.03; В 27.96. *M* 374.4. $C_{16}H_{34}B_{10}O_3$. Вычислено, %: С 50.23; Н 8.96; В 28.26. *M* 382.6.

3-Холестерил-м-карборан-С-карбоксилат (XIбб). Выход 93%, т. пл. 162-163°C. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3065 ($CH_{Карб.}$); 2960, 2935, 2901, 2890, 2866, 2855 ($CH_{Алк.}$); 2608 (ВН); 1739 (C=O); 1635 (C=C); 1470, 1440 (CH_2); 1267, 997 (C-O); 731, 726 ($CH_{Карб.}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.69 с (Ме-18), 1.02 с (Ме-19), 3.02 уш. с ($CH_{Карб.}$), 4.71 м (H^3), 5.38 м (H^6). Найдено, %: С 64.96; Н 10.19; В 19.09. *M* 532.8. $C_{30}H_{56}B_{10}O_2$. Вычислено, %: С 64.70; Н 10.14; В 19.41. *M* 556.9.

3-Эргостерил-м-карборан-С-карбоксилат (XIбб). Выход 87%, т. пл. 104-105°C. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3064 ($CH_{Карб.}$); 3040 (=CH); 2955, 2930, 2870, 2852 ($CH_{Алк.}$); 2613 (ВН); 1740 (C=O); 1684, 1640 (C=C); 1458 (CH_2); 1273, 998 (C-O); 730 ($CH_{Карб.}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (12000), 242 (5000), 265 (9000). Спектр ПМР

(δ , м.д., J/Гц): 0.64 с (Me-18), 1.03 с (Me-19), 3.02 уш. с ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$), 4.74 м (H^3), 5.05-5.75 м (H^6 , H^7 , H^{22} , H^{23}). Найдено, %: С 66.04; Н 9.73; В 18.87. M 551.3. $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{B}_{10}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 65.68; Н 9.60; В 19.07. M 566.9.

3 β -Ситостерил-м-карборан-С-карбоксилат (XIVб). Выход 88%, т. пл. 111-112°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3064 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 3040 ($=\text{CH}$); 2959, 2934, 2868, 2852 ($\text{CH}_{\text{Алк}}$); 2607 (ВН); 1737 ($\text{C}=\text{O}$); 1634 ($\text{C}=\text{C}$); 1466, 1447 (CH_2); 1277, 1002 ($\text{C}-\text{O}$); 731, 726 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.68 с (Me-18), 1.03 с (Me-19), 3.02 уш. с ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$), 4.72 м (H^3), 5.38 м (H^6). Найдено, %: С 65.93; Н 10.48; В 18.16. M 562.8. $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{B}_{10}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 65.71; Н 10.34; В 18.48. M 584.9.

Диосгенин-3-ил-м-карборан-С-карбоксилат (XVб). Выход 87%, т. пл. 142-143°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3066 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$); 3040 ($=\text{CH}$); 2948, 2940, 2906, 2872, 2853 ($\text{CH}_{\text{Алк}}$); 2609 (ВН); 1740 ($\text{C}=\text{O}$); 1630 ($\text{C}=\text{C}$); 1455 (CH_2); 1269, 1257, 1052, 1001, 981 ($\text{C}-\text{O}$); 730 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.80 с (Me-18), 1.04 с (Me-19), 3.02 уш. с ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$), 4.40 м (H^3), 5.40 м (H^6). Найдено, %: С 61.87; Н 9.05; В 18.19. M 569.3. $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{B}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 61.61; Н 8.96; В 18.49. M 584.8.

2-Метокси-4-формилфенил-м-карборан-С-карбоксилат (XVIб). Выход 89%, т. пл. 84-85°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3071, 3007 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$ и $\text{CH}_{\text{Ал}}$); 2974, 2939, 2927, 2875, 2848 ($\text{CH}_{\text{Алк}}$); 2610 (ВН); 1772, 1701 ($\text{C}=\text{O}$); 1604, 1506, 1465, 1425, 1385, 1324 (Ar); 1289, 1249, 1197, 1154, 1110, 1058, 1028, 994 ($\text{C}-\text{O}$); 860, 802, 781, 731, 710 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$ и $\text{CH}_{\text{Ал}}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (9000), 225 (12000), 260 (8000), 308 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.05 уш. с ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$), 3.91 с (MeO), 7.04-7.60 м (C_6H_3), 9.96 с (CHO). Найдено, %: С 41.20; Н 5.81; В 33.26. M 312.6. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 40.98; Н 5.63; В 33.54. M 322.4. Рис.10.

4-Формил-2-этоксифенил-м-карборан-С-карбоксилат (XVIIб). Выход 90%, т. пл. 96-97°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3067 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$ и $\text{CH}_{\text{Ал}}$); 2988, 2938, 2927, 2909, 2860, 2840 ($\text{CH}_{\text{Алк}}$); 2612 (ВН); 1771, 1696 ($\text{C}=\text{O}$); 1602, 1499, 1480, 1436, 1390, 1325 (Ar); 1292, 1280, 1248, 1195, 1157, 1117, 1037, 994 ($\text{C}-\text{O}$); 801, 790, 743, 728, 712 ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$ и $\text{CH}_{\text{Ал}}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (9000), 224 (13000), 260 (8000), 310 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.45 т (Me), 3.05 уш. с ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$), 4.08 к (CH_2), 7.04-7.55 м (C_6H_3), 9.94 с (CHO). Найдено, %: С 43.07; Н 6.12; В 31.87. M 329.0. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 42.85; Н 5.99; В 32.14. M 336.4.

4-(4-Метил-1,3-диоксолан-2-ил)-2-метоксифенил-м-карборан-С-карбоксилат (XVIIIб). Выход 83%, d_{20}^{20} 1.2637, n_D^{20} 1.5520. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3063, 3010

(CH_{Карб.} и CH_{Аг.}); 2972, 2938, 2878, 2855 (CH_{Алк.}); 2608 (ВН); 1763 (C=O); 1593, 1510, 1465, 1433, 1400, 1380 (Аг); 1283, 1254, 1196, 1161, 1120, 1033, 996 (C-O); 803, 780, 745, 730 (CH_{Карб.} и CH_{Аг.}). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 206 (9000), 220 (10000), 260 (4000), 280 (3000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.20-1.45 м (CH), 3.04 уш. с (CH_{Карб.}), 3.30-4.60 м (CH₂), 3.82 с (MeO), 5.81 с (CH), 6.80-7.60 м (C₆H₃). Найдено, %: C 44.48; H 6.43; B 28.10. *M* 363.2. C₁₄H₂₄B₁₀O₅. Вычислено, %: C 44.20; H 6.36; B 28.42. *M* 380.5.

(2Z)-3,7-Диметилокта-2,6-диеналь-О-(*m*-карборан-С-метаноил)оксим (XIXб). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0632, n_D^{20} 1.5190. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3062 (CH_{Карб.} и =CH); 2970, 2929, 2857 (CH_{Алк.}); 2609 (ВН); 1744 (C=O); 1660, 1625 (C=C); 1630 (C=N); 1441 (CH₂); 1231, 997 (C-O); 732, 710 (CH_{Карб.}). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 208 (12000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.62 с и 1.70 с (2Me при C⁷), 2.08 д (Me при C³), 3.05 уш. с (CH_{Карб.}), 5.08 м и 6.05 м (H² и H⁶). Найдено, %: C 46.45; H 8.09; B 31.82; N 3.90. *M* 325.3. C₁₃H₂₇B₁₀NO₂. Вычислено, %: C 46.27; H 8.06; B 32.04; N 4.15. *M* 337.5.

(E,2S,5R)-2-Изопропил-5-метилциклогексанон-О-(*m*-карборан-С-метаноил)оксим (XXб). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.1705, n_D^{20} 1.5280. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3063 (CH_{Карб.}); 2959, 2929, 2871 (CH_{Алк.}); 2610 (ВН); 1765 (C=O); 1634 (C=N); 1456 (CH₂); 1240, 998 (C-O); 731 (CH_{Карб.}). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 208 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.75-1.08 м (Me₂C и Me при C² и C⁵), 3.04 уш. с (CH_{Карб.}). Найдено, %: C 46.27; H 8.69; B 31.47; N 3.86. *M* 327.4. C₁₃H₂₉B₁₀NO₂. Вычислено, %: C 45.99; H 8.61; B 31.85; N 4.13. *M* 339.5.

(E)-О-(*m*-Карборан-С-метаноил)оксим камфары (XXIб). Выход 91%, т. пл. 153-154°C. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3064 (CH_{Карб.}); 2964, 2932, 2890, 2873 (CH_{Алк.}); 2610 (ВН); 1764 (C=O); 1659 (C=N); 1448 (CH₂); 1238, 997 (C-O); 732 (CH_{Карб.}). УФ-спектр (λ_{\max} , ϵ): 209 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.82 с (Me при C¹), 0.94 с и 1.09 с (2Me при C⁷), 2.17 с (H⁴), 3.04 уш. с (CH_{Карб.}). Найдено, %: C 46.40; H 8.16; B 31.85; N 3.84. *M* 324.0. C₁₃H₂₇B₁₀NO₂. Вычислено, %: C 46.27; H 8.06; B 32.04; N 4.15. *M* 337.5.

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-(*m*-карборан-С-метаноил)оксим (XXIIб). Выход 88%, т. пл. 29-30°C. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3094, 3059, 3025, 3004 (CH_{Карб.} и CH_{Аг.}); 2983, 2925, 2879, 2861 (CH_{Алк.}); 1612 (ВН); 1745 (C=O); 1640 (C=N); 1515, 1421, 1380 (Аг); 1455 (CH₂); 1288, 997 (C-O); 825, 790, 747, 735, 729, 705 (CH_{Карб.} и CH_{Аг.}). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.32 м (Me), 2.34 с (Me), 2.70-2.90 м (CH₂ и CH), 3.06 уш. с (CH_{Карб.}), 7.14 с (C₆H₄). Найдено, %: C 48.51; H 7.38; B

30.83; N 3.75. *M* 334.9. $C_{14}H_{25}B_{10}NO_2$. Вычислено, %: C 48.39; H 7.25; B 31.11; N 4.03. *M* 347.5.

2-Метил-3-(4-изопропилфенил)пропаналь-*O*-(*m*-карборан-*C*-метаноил)оксим (XXIIIб). Выход 89%, т. пл. 24-25°C. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3095, 3063, 3025, 3008 ($CH_{Карб.}$ и $CH_{Ar.}$); 2959, 2927, 2872, 2852 ($CH_{Alk.}$); 1611 (BH); 1744 (C=O); 1640 (C=N); 1515, 1422, 1378, 1312 (Ar); 1463 (CH_2); 1286, 998 (C-O); 810, 737, 725 ($CH_{Карб.}$ и $CH_{Ar.}$). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.30 м (Me), 1.36 д (Me_2C), 2.55-3.00 м (2CH и CH_2), 3.05 уш. с ($CH_{Карб.}$), 7.16 с (C_6H_4). Найдено, %: C 51.46; H 7.84; B 28.52; N 3.61. *M* 362.8. $C_{16}H_{29}B_{10}NO_2$. Вычислено, %: C 51.18; H 7.78; B 28.79; N 3.73. *M* 375.5.

3,4-Диметоксифенилметаналь-*O*-(*m*-карборан-*C*-метаноил)оксим (XXIVб). Выход 90%, т. пл. 45-46°C. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3059, 3010 ($CH_{Карб.}$ и $CH_{Ar.}$); 2963, 2937, 2920, 2840 ($CH_{Alk.}$); 2611 (BH); 1767 (C=O); 1600, 1576, 1514, 1464, 1421, 1336 (Ar); 1270, 1241, 1166, 1140, 1106, 1060, 1023, 1001, 976 (C-O); 805, 760, 747, 732, 707 ($CH_{Карб.}$ и $CH_{Ar.}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (12000), 225 (12000), 262 (8000), 310 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.05 уш. с ($CH_{Карб.}$), 3.94 с и 3.97 с (2Me), 6.80-7.50 м (C_6H_3), 8.40 с (N=CH). Найдено, %: C 40.84; H 5.93; B 30.39; N 3.60. *M* 340.2. $C_{12}H_{21}B_{10}NO_4$. Вычислено, %: C 41.01; H 6.02; B 30.77; N 3.99. *M* 351.4.

4-Метокси-3-этоксифенилметаналь-*O*-(*m*-карборан-*C*-метаноил)оксим (XXVб). Выход 91%, т. пл. 35-36°C. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3059, 3014 ($CH_{Карб.}$ и $CH_{Ar.}$); 2981, 2936, 2918, 2885, 2840 ($CH_{Alk.}$); 2612 (BH); 1766 (C=O); 1599, 1574, 1514, 1480, 1440, 1340 (Ar); 1267, 1241, 1173, 1141, 1105, 1055, 1026, 995 (C-O); 810, 754, 735, 705 ($CH_{Карб.}$ и $CH_{Ar.}$). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (13000), 224 (12000), 264 (8000), 310 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.45 т (Me), 3.05 уш. с ($CH_{Карб.}$), 3.90 с (MeO), 4.20 к (CH_2), 6.78-7.50 м (C_6H_3), 8.39 с (N=CH). Найдено, %: C 43.07; H 6.38; B 29.25; N 3.51. *M* 352.7. $C_{13}H_{23}B_{10}NO_4$. Вычислено, %: C 42.73; H 6.34; B 29.58; N 3.83. *M* 365.4.

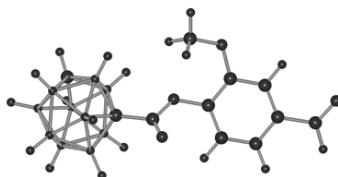


Рис. 10. DFT STO-3G модель соединения (XVIб), полная энергия системы

$E = -603138.9$ кКал/моль; дипольный момент $D = 1.5$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 4.2. изложены в работе [89].

4.3. Квантово-химическое моделирование холестеринавых эфиров *о*-, *м*- и *п*-карборан-*С*-карбоновых кислот

В мировую практику клинической онкологии успешно внедряется новая технология лечения опухолевых заболеваний – бор-нейтронзахватная терапия. Эта технология разработана для избирательного воздействия на злокачественные новообразования и является бинарной, использующей тропные к опухолям препараты, содержащие нуклид B^{10} . Является актуальной разработка и получение новых борорганических веществ, которые могут быть высокоэффективными агентами для бор-нейтронзахватной диагностики и терапии онкологических заболеваний [265, 266]. Для повышения эффективности данных препаратов перспективным является введение в состав их молекул структурных фрагментов природного происхождения, например – холестерина [212].

Синтез холестеринавых эфиров *о*-, *м*- и *п*-карборан-*С*-карбоновых кислот (I-III) [79, 212, 286], обогащенных изотопом B^{10} [249], является достаточно трудоемкой и дорогостоящей процедурой. Ранее были синтезированы холестеринавые эфиры *о*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (I), Т. пл. 101-102°C (Рис. 11) [87], и *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (II), Т. пл. 162-163°C (Рис. 12) [89], имевших природное содержание изотопов бора. Аналогичное производное *п*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (III) (Рис. 13), из-за труднодоступности исходных *п*-карборанов и их высокой стоимости, получено не было. Важными параметрами, характеризующими поведение этих веществ в биологических средах, являются характеристики их электронной структуры и относительной устойчивости.

С целью оценки устойчивости изомерных холестеринавых эфиров *о*-, *м*- и *п*-карборан-*С*-карбоновых кислот (I-III), изучения их электронной структуры и строения, были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты этих соединений с использованием метода DFT с применением уровня теории B3LYP/6-31⁺⁺(d, p) по программе GAMESS [263]. В (Таблице 15) представлены полные энергии систем (Е, а. е.) соединений (I-III), энергии ВЗМО ($E_{ВЗМО}$, эВ), НВМО ($E_{НВМО}$, эВ) и дипольные моменты, вычисленные методом DFT.

Геометрические параметры *м*-карборан-*С*-карбонового фрагмента холестеринавого эфира (II), полученные путем расчетов (Рис. 12), хорошо согласуются с данными рентгено-структурного анализа, полученными для имеющего аналогичный фрагмент соединения – 3-метил-3-[1,7-дикарба-клого-

додекаборан(12)-1-оилперокси]бут-1-ина (IV) (Рис. 14, 15) [287]. Например, рассчитанная квантово-химически (методом DFT) длина мостиковой С-С связи в *м*-карборан-С-карбоновом фрагменте, расположенной между *м*-карбораном-С- и -С=О группам, для соединения (II) составляет 1.525 Å (Рис. 12), а согласно данным рентгено-структурного анализа, полученным для пероксида (IV), длина мостиковой С-С связи в этом соединении составляла 1.518(6) Å (Рис. 14, 15) [287].

Сопоставление значений полной энергии соединений, полученных из расчетов (**Таблица 15**) показывает, что в ряду холестериновых эфиров *о*-, *м*- и *п*-карборан-С-карбоновых кислот (I-III) наиболее энергетически выгодным является соединение (III), оно на 12.1 кДж/моль более устойчиво, чем (II) и на 72.4 кДж/моль – чем (I).

Электрические дипольные моменты, характеризующие асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральных молекулах холестериновых эфиров *о*-, *м*- и *п*-карборан-С-карбоновых кислот (I-III), равномерно убывают от *о*- (I) к *п*-изомеру (III) (**Таблица 15**). Из этих данных следует, что соединение (I) наиболее полярно, а (III) – наименее. В связи с этим можно предположить, что соединение (I), будет наименее устойчиво к воздействию биологических жидкостей (гидролизу, алкоголизу, амонолизу и т.д.), соединение (III) – наиболее устойчиво. А устойчивость *м*-эфира (II) будет занимать промежуточное положение.

Анализ энергий верхних занятых и нижних вакантных орбиталей (**Таблица 15**) указывает на несущественную разницу в реакционной способности соединений (I-III) по отношению к нуклеофильным и электрофильным реагентам. Эти данные также позволяют сделать заключение о достаточной устойчивости соединений (I-III) к воздействию биологических сред. Наибольшей химической устойчивостью обладает соединение (II).

Свойства и температуры плавления (Т. пл., °С) химических соединений находятся в корреляционной зависимости от их электронной структуры и термодинамической устойчивости [288]. Исходные *о*-, *м*- и *п*-карборан-С-карбоновые кислоты имеют следующие Т. пл.: 150-150.5 (*о*-), 163-164 (*м*-) и 173-174°С (*п*-) [79, 286]. Путем простой экстраполяции и сопоставления с Т. пл. ранее полученных соединений (I, II) [87, 89], холестериновый эфир *п*-карборан-С-карбоновой кислоты (III), должен иметь Т. пл., ~174°С.

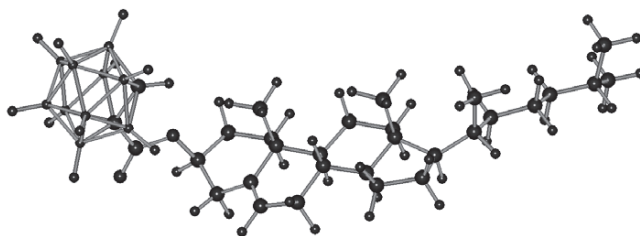


Рис. 11. DFT B3LYP1/6-31⁺⁺(d, p) модель холестеринового эфира *о*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (I).

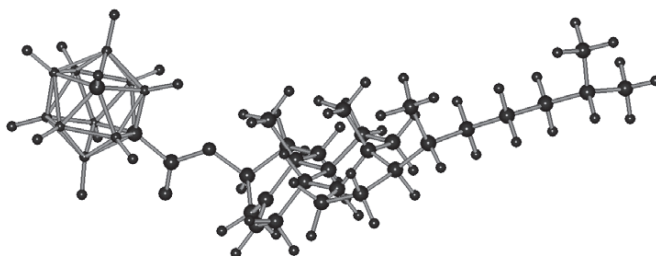


Рис. 12. DFT B3LYP1/6-31⁺⁺(d, p) модель холестеринового эфира *м*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (II).

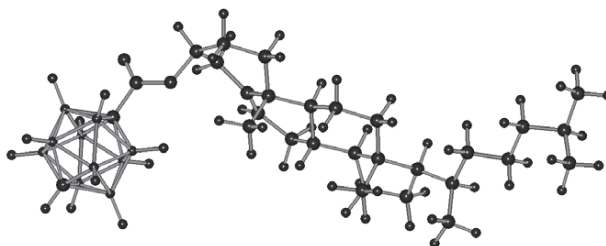


Рис. 13. DFT B3LYP1/6-31⁺⁺(d, p) модель холестеринового эфира *п*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (III).

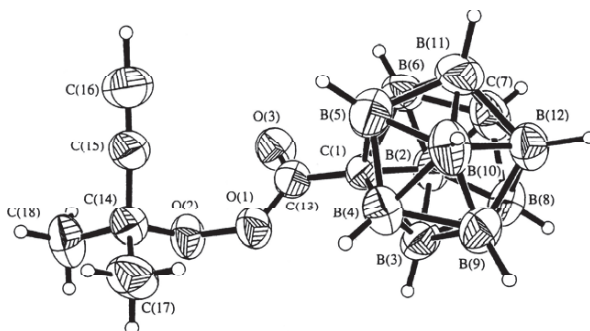


Рис. 14. РСТА структура молекулы 3-метил-3-(*м*-карбораноилперокси)-1-бутана (IV) [287].

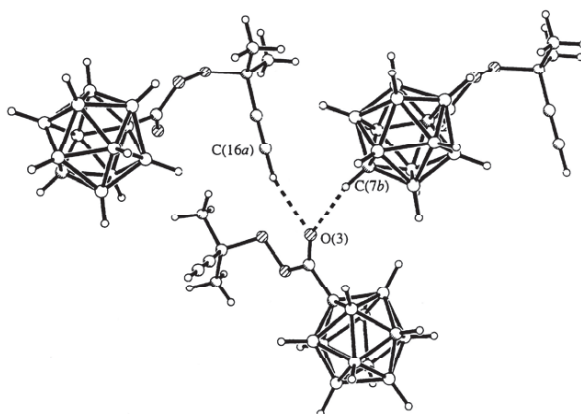


Рис. 15. РСТА фрагмент структуры 3-метил-3-(*м*-карбораноилперокси)-1-бутана (IV), включающий межмолекулярные взаимодействия C–H \cdots O (обозначенные пунктирными линиями) [287].

Таблица 15.

Полные энергии систем (Е), энергии ВЗМО (Е_{ВЗМО}), НВМО (Е_{НВМО}) и дипольные моменты соединений (I–III), вычисленные методом DFT.

№	I	II	III
Е, а.е.	-1576.225195	-1576.248146	-1576.252709
Е _{ВЗМО} , эВ	-6.683	-6.533	-6.432
Е _{НВМО} , эВ	-0.242	0.816	-1.067
Дипольн. момент, Дб	7.11	5.23	2.58

Более подробно материалы подглавы 4.3. изложены в работах [264, 285, 289-292].

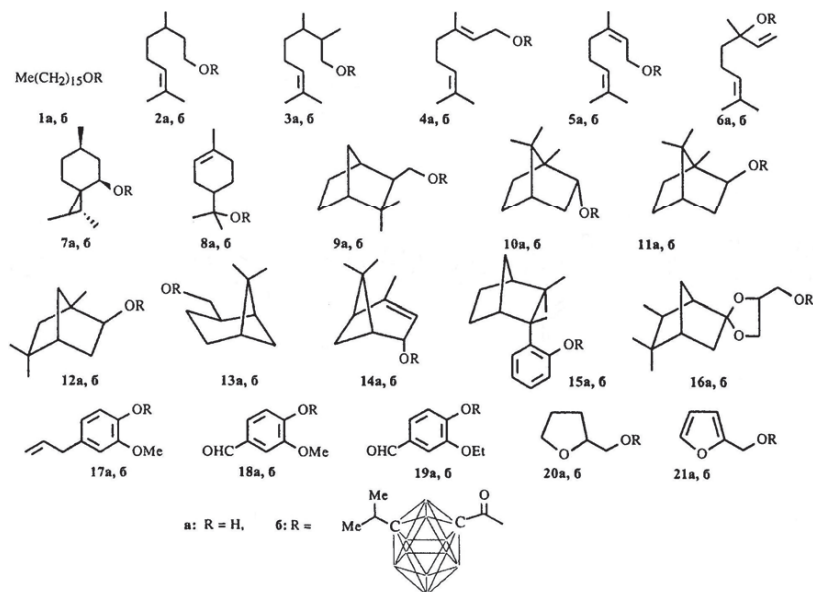
4.4. Синтез эфиров *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты*, природных терпеновых спиртов и растительных фенолов

В работе [91] описано получение производных природных терпеновых спиртов и растительных фенолов, являющихся сложными эфирами *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты* **16-21б**. Для их синтеза путем химической модификации были выбраны следующие природные соединения: цетиловый спирт **1а**, терпенолы: цитронеллол **2а**, эленол **3а**, гераниол **4а**, нерол **5а**, линалоол **6а**, (-)-(*1R,2S,5R*)-ментол **7а**, терпинеол **8а**, 10-гидроксиметилкамфен **9а**, борнеол **10а**, изоборнеол **11а**, изофенхол **12а**, нопол **13а**, *транс*-вербенол **14а**, 2-эндо-(2-оксифенил)-2,3,3-триметилбикло[2.2.1]гептан **15а**, изокамфил-2,2-спиро-4-оксиметил-2,2-диоксолан **16а**, растительные фенолы: эвгенол **17а**, ванилин **18а**, ванилаль **19а**, спирты: тетрагидрофуриловый **20а** и фуриловый **21а**. Авторы работы [91] предположили, что биологическая активность и специфическая сорбция опухолевыми клетками сложных эфиров **16-21б** окажется выше, чем у соединений полностью синтетического происхождения [84, 85, 293-306]. Авторы работы [91] предположили существование синергизма, вызванного взаимным усиливающим влиянием фармакофорных фрагментов в целевых эфирах **16-21б**.

Сложные эфиры *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты* **16-21б** получали взаимодействием соответствующих соединений **1а-21а**, растворенных в абсолютном пиридине, с хлорангидридом *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты* без органических растворителей (использовали стехиометрическое соотношение реагентов 1 : 1 : 1). Выходы соединений **16-21б** составили 89-94%.

Строение синтезированных сложных эфиров *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты* **16-21б** подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле [207], данными ИК, УФ и ПМР спектров. В ПМР спектрах сложных эфиров *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты* **16-21б** карборановый фрагмент $C_2B_{10}H_{10}$ проявляются в виде характерного подъема базовой линии спектра от -1.5 до 7.0 м.д. Чистота соединений, по данным ПМР спектроскопии, составляет $98\pm 1\%$.

м-С(7)-изо-Пропилкарборан-С(1)-карбоновую кислоту и ее хлорангидрид получали по методикам [79].



Эфиры *m*-C(7)-*изо*-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты **16-21б**. 5

Ммоль соответствующего спирта или фенола **1а-21а** растворяли в 5 ммоль абсолютного пиридина. К раствору при охлаждении до 0°C в один прием прибавляли 5 ммоль хлорангидрида *m*-C(7)-*изо*-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты. Реакционную смесь тщательно перемешивали и оставляли на 3-5 сут при температуре 20-23°C. Целевые продукты **16-21б** в смеси с гидрохлоридом пиридина растворяли в воде и экстрагировали гексаном (**16-17б**, **20б**, **21б**) или бензолом (**18б**, **19б**), промывали водой и 5%-ным раствором бикарбоната натрия, сушили хлоридом кальция. Осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли. Эфиры **16-21б** очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 100/160 мкм, для **16-17б**, **20б**, **21б** в качестве элюента использовали гексан, для **18б**, **19б** – бензол.

1-Гексадециловый эфир *m*-C(7)-*изо*-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты **16.** Выход 92%, т. пл. 19-20°C. Найдено (%): С 58.60, Н 11.38, В 23.22. Вычислено для C₂₂H₅₀B₁₀O₂ (%): С 58.11, Н 11.08, В 23.77. *M*: найдено 430.2, вычислено 454.7. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2955, 2925, 2855 (CH_{Alk}); 2615 (ВН); 1745 (C=O); 1470 (CH₂); 1265 (C-O); 740, 720 (ВН). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 206 (300), 222 (150), 240 (50). Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц): 0.89 (Me, т, ³J = 5.8), 1.06 (Me₂C, д, ³J = 6.5), 1.15-1.80 [(CH₂)₁₄, м], 2.25 (CH, м), 4.11 (CH₂O, м, ³J = 7.4).

Цитронеллоловый эфир *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 2б.* Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9657, n_D^{20} 1.5125. Найдено (%): С 52.37, Н 10.06, В 29.05. Вычислено для $C_{16}H_{36}B_{10}O_2$ (%): С 52.12, Н 9.84, В 29.32. *М*: найдено 356.4, вычислено 368.7. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3050 (=CH); 2966, 2924, 2876, 2854 (CH_{Alk}); 2614 (ВН); 1746 (C=O); 1463 (CH_2); 1264 (C-O); 743 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.91 (Ме при С-3, д, $^3J = 5.7$), 1.06 (Me_2C , д, $^3J = 6.5$), 1.60 и 1.68 (2Ме при С-7, с и с), 2.25 (CH, м), 4.12 (2Н-1, т, $^3J = 6.5$), 5.05 (Н-6, м).

Эленоловый эфир *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 3б.* Выход 92%, d_{20}^{20} 0.9735, n_D^{20} 1.5140. Найдено (%): С 52.30, Н 10.03, В 29.09. Вычислено для $C_{16}H_{36}B_{10}O_2$ (%): С 52.12, Н 9.84, В 29.32. *М*: найдено 354.9, вычислено 368.7. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3050 (=CH); 2968, 2925, 2877, 2855 (CH_{Alk}); 2614 (ВН); 1746 (C=O); 1465 (CH_2); 1265 (C-O); 744 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.92 (3Н-1, д, $^3J = 7.3$), 1.05 (Me_2C , д, $^3J = 6.5$), 1.32 (Ме при С-3, д, $^3J = 7.4$), 1.59 и 1.67 (2Ме при С-7, с и с), 2.25 (CH, м), 4.60 (Н-2, м), 5.12 (Н-6, м).

Гераниоловый эфир *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 4б.* Выход 92%, d_{20}^{20} 1.0316, n_D^{20} 1.5210. Найдено (%): С 52.74, Н 9.48, В 29.33. Вычислено для $C_{16}H_{34}B_{10}O_2$ (%): С 52.43, Н 9.35, В 29.49. *М*: найдено 351.0, вычислено 366.6. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3060, 3025 (=CH); 2970, 2926, 2879, 2856 (CH_{Alk}); 2615 (ВН); 1745 (C=O); 1660, 1650 (C=C); 1453 (CH_2); 1260 (C-O); 740 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.06 (Me_2C , д, $^3J = 6.5$), 1.61 (Ме при С-3, с), 1.69 (Ме при С-7, с), 2.25 (CH, м), 4.60 (2Н-1, д, $^3J = 6.6$), 4.90-5.45 (Н-2, Н-6, м).

Нероловый эфир *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 5б.* Выход 93%, d_{20}^{20} 0.9868, n_D^{20} 1.5230. Найдено (%): С 52.69, Н 9.44, В 29.37. Вычислено для $C_{16}H_{34}B_{10}O_2$ (%): С 52.43, Н 9.35, В 29.49. *М*: найдено 350.7, вычислено 366.6. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3050, 3025 (=CH); 2971, 2931, 2910, 2880, 2860 (CH_{Alk}); 2615 (ВН); 1745 (C=O); 1660 (C=C); 1448 (CH_2); 1255 (C-O); 740 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.05 (Me_2C , д, $^3J = 6.5$), 1.60 и 1.69 (2Ме при С-7, с и с), 1.77 (Ме при С-3, уш.с), 2.25 (CH, м), 4.55 (2Н-1, м), 4.95-5.40 (Н-2, Н-6, м).

Линалооловый эфир *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 6б.* Выход 90%, d_{20}^{20} 1.0527, n_D^{20} 1.5210. Найдено (%): С 52.66, Н 9.49, В 29.30. Вычислено для $C_{16}H_{34}B_{10}O_2$ (%): С 52.43, Н 9.35, В 29.49. *М*: найдено

355.1, вычислено 366.6. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080 ($=\text{CH}$); 2974, 2933, 2878, 2865 (CH_{Alk}); 2613 (ВН); 1744 ($\text{C}=\text{O}$); 1675, 1640 ($\text{C}=\text{C}$); 1463 (CH_2); 1263 ($\text{C}-\text{O}$); 739 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 1.05 (Me_2C , д, $^3\text{J} = 6.4$), 1.28 (Ме при C-3, с), 1.60 и 1.68 (2Ме при C-7, с и с), 2.25 (CH , м), 4.90-6.00 (2H-1, H-6, м).

(-)-(1R,2S,5R)-ментоловый эфир *m*-C(7)-изо-пропилкарборан-C(1)-карбоновой кислоты 76. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9719, n_D^{20} 1.5115. Найдено (%): C 52.43, H 10.09, B 29.10. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{O}_2$ (%): C 52.12, H 9.84, B 29.32. *M*: найдено 345.7, вычислено 368.7. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2958, 2928, 2872 (CH_{Alk}); 2614 (ВН); 1741 ($\text{C}=\text{O}$); 1457 (CH_2); 1264 ($\text{C}-\text{O}$); 740 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (300), 220 (150), 240 (50). Спектр ПМР (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 0.82 (Ме при C-3, д, $^3\text{J} = 6.9$), 0.87 (Me_2C , при C-2, д, $^3\text{J} = 6.9$), 1.05 (Me_2C , д, $^3\text{J} = 6.4$), 2.25 (CH , м), 4.58 (H-1, дт, $^3\text{J}_{\text{aa}} = 10.1$, $^3\text{J}_{\text{ae}} = 4.7$).

Терпинеоловый эфир *m*-C(7)-изо-пропилкарборан-C(1)-карбоновой кислоты 86. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.0993, n_D^{20} 1.5265. Найдено (%): C 52.71, H 9.55, B 29.24. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{B}_{10}\text{O}_2$ (%): C 52.43, H 9.35, B 29.49. *M*: найдено 351.4, вычислено 366.6. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3060 ($=\text{CH}$); 2971, 2929, 2880, 2830 (CH_{Alk}); 2613 (ВН); 1739 ($\text{C}=\text{O}$); 1650 ($\text{C}=\text{C}$); 1460, 1445 (CH_2); 1275 ($\text{C}-\text{O}$); 735 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 1.05 (Me_2C , д, $^3\text{J} = 6.4$), 1.18 (Me_2C , при C-4, с), 1.64 (Ме при C-1, с), 2.25 (CH , м), 5.40 (H-2, м).

10-Метилкамфеновый эфир *m*-C(7)-изо-пропилкарборан-C(1)-карбоновой кислоты 96. Выход 92%, d_{20}^{20} 1.0158, n_D^{20} 1.5375. Найдено (%): C 52.79, H 9.60, B 29.29. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{B}_{10}\text{O}_2$ (%): C 52.43, H 9.35, B 29.49. *M*: найдено 350.1, вычислено 366.6. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2970, 2880 (CH_{Alk}); 2614 (ВН); 1745 ($\text{C}=\text{O}$); 1462 (CH_2); 1256 ($\text{C}-\text{O}$); 739 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 241 (50). Спектр ПМР (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 1.00 (2Ме при C-2, с), 1.05 (Me_2C , д, $^3\text{J} = 6.5$), 2.25 (CH , м), 2.98 (H-3, уш.с), 4.65 (2H-10, д, $^3\text{J} = 7.0$).

Борнеоловый эфир *m*-C(7)-изо-пропилкарборан-C(1)-карбоновой кислоты 106. Выход 92%, d_{20}^{20} 1.0791, n_D^{20} 1.5210. Найдено (%): C 52.77, H 9.51, B 29.20. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{B}_{10}\text{O}_2$ (%): C 52.43, H 9.35, B 29.49. *M*: найдено 353.3, вычислено 366.6. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2956, 2879 (CH_{Alk}); 2614 (ВН); 1743 ($\text{C}=\text{O}$); 1470, 1454 (CH_2); 1258 ($\text{C}-\text{O}$); 735 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (300), 221 (150), 240 (50). Спектр ПМР (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 0.81 (Ме при C-1, с), 0.87 (2Ме при C-7, с), 1.06 (Me_2C , д, $^3\text{J} = 6.7$), 2.25 (CH , м), 4.90 (H-2, м).

Изоборнеоловый эфир *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 116.* Выход 91%, d_{20}^{20} 1.0453, n_D^{20} 1.5240. Найдено (%): С 52.71, Н 9.56, В 29.29. Вычислено для $C_{16}H_{34}B_{10}O_2$ (%): С 52.43, Н 9.35, В 29.49. *М*: найдено 350.1, вычислено 366.6. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2955, 2880 (CH_{Alk}); 2615 (ВН); 1741 ($C=O$); 1469, 1456 (CH_2); 1265 ($C-O$); 740 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (300), 220 (150), 240 (50). Спектр ПМР (δ , м.д., $J/Гц$): 0.83 (Ме, с), 1.00 (Ме, с), 1.06 (Me_2C , д, $^3J = 6.7$), 1.10 (Ме, с), 2.25 (CH, м), 4.62 (H-2, м).

Изофенхоловый эфир *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 126.* Выход 94%, d_{20}^{20} 1.0110, n_D^{20} 1.5215. Найдено (%): С 52.68, Н 9.47, В 29.38. Вычислено для $C_{16}H_{34}B_{10}O_2$ (%): С 52.43, Н 9.35, В 29.49. *М*: найдено 358.4, вычислено 366.6. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2967, 2871 (CH_{Alk}); 2614 (ВН); 1742 ($C=O$); 1469, 1453 (CH_2); 1267 ($C-O$); 739 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (300), 220 (150), 240 (50). Спектр ПМР (δ , м.д., $J/Гц$): 0.92 (Ме, с), 1.01 (2Ме, с), 1.06 (Me_2C , д, $^3J = 6.7$), 2.25 (CH, м), 4.45 (H-2, м).

Нополовый эфир *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 136.* Выход 90%, d_{20}^{20} 1.0936, n_D^{20} 1.5320. Найдено (%): С 52.60, Н 9.44, В 29.35. Вычислено для $C_{16}H_{34}B_{10}O_2$ (%): С 52.43, Н 9.35, В 29.49. *М*: найдено 351.8, вычислено 366.6. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2984, 2970, 2920, 2882, 2833 (CH_{Alk}); 2614 (ВН); 1747 ($C=O$); 1468 (CH_2); 1266 ($C-O$); 742 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (350), 221 (150), 240 (50). Спектр ПМР (δ , м.д., $J/Гц$): 0.81 (Ме, с), 1.04 (Me_2C , д, $^3J = 6.6$), 1.27 (Ме, с), 2.25 (CH, м), 4.15 (2H-2, т, $^3J = 6.8$).

транс*-Вербеноловый эфир *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 146. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.1358, n_D^{20} 1.5325. Найдено (%): С 53.12, Н 9.02, В 29.50. Вычислено для $C_{16}H_{32}B_{10}O_2$ (%): С 52.72, Н 8.85, В 29.66. *М*: найдено 340.3, вычислено 364.5. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3040 ($=CH$); 2974, 2938, 2873 (CH_{Alk}); 2613 (ВН); 1739 ($C=O$); 1652 ($C=C$); 1469 (CH_2); 1264 ($C-O$); 745 (ВН). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., $J/Гц$): 0.87 (Ме, с), 1.04 (Me_2C , д, $^3J = 6.6$), 1.34 (Ме, с), 1.75 (Ме, с), 2.25 (CH, м), 4.70 (H-2, м), 5.28 (H-3, д, $^3J = 4.0$).

2-эндо-[2-Фениловый эфир *м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты*]-2,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гептана 156. Выход 93%, d_{20}^{20} 1.1020, n_D^{20} 1.5605. Найдено (%): С 59.73, Н 9.18, В 24.51. Вычислено для $C_{22}H_{40}B_{10}O_2$ (%): С 59.42, Н 9.07, В 24.31. *М*: найдено 419.4, вычислено 444.7. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3080, 3034, 3010 (CH_{Ar}); 2985, 2954, 2878 (CH_{Alk}); 2614 (ВН); 1759 ($C=O$); 1605, 1481, 1389, 1371 (Ar); 1451 (CH_2); 1246, 1208, 1167, 1115 ($C-O$); 760, 746, 730, 677 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 212 (8000), 260 (1000). Спектр ПМР (δ ,

м.д., J/Гц): 0.79 (Me, c), 0.89 (Me, c), 0.95 (Me, c), 1.11 (Me₂C, д, ³J = 6.8), 2.35 (CH, м), 6.80-7.55 (C₆H₄, м).

Изокамфил-2,2-спиро-4-[экс-метилловый эфир м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты]-2,2-диоксолан 166. Выход 94%, d_{20}^{20} 1.1473, n_D^{20} 1.5250. Найдено (%): С 52.24, Н 9.06, В 24.22. Вычислено для C₁₉H₃₈B₁₀O₄ (%): С 52.03, Н 8.73, В 24.65. М: найдено 411.2, вычислено 438.6. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2971, 2873 (CH_{Alk}); 2614 (BH); 1751 (C=O); 1472, 1449 (CH₂); 1268, 1109, 1019 (C-O); 739 (BH). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 205 (400), 220 (200), 243 (100). Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц): 0.89 (2Me, c), 1.00 (Me, c), 1.04 (Me₂C, д, ³J = 6.5), 2.25 (CH, м), 3.45-4.45 (2CH₂O и CHO, м).

Эвгеноловый эфир м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 176. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.0862, n_D^{20} 1.5550. Найдено (%): С 51.23, Н 7.64, В 28.45. Вычислено для C₁₆H₂₈B₁₀O₃ (%): С 51.04, Н 7.50, В 28.72. М: найдено 358.6, вычислено 376.5. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3080 (=CH); 3075, 3005 (CH_{Ar}); 2975, 2940, 2913, 2880, 2840 (CH_{Alk}); 2615 (BH); 1770 (C=O); 1639 (C=C); 1607, 1464, 1421 (Ar); 1275, 1249, 1197, 1150, 1124, 1036, 1006 (C-O); 916, 843, 796 (CH_{Ar}); 745 (BH). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 208 (14000), 218 (8000), 270 (3000). Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц): 1.08 (Me₂C, д, ³J = 6.7), 2.25 (CH, м), 3.32 (CH₂ д, ³J = 6.7), 3.79 (MeO, c), 4.90-5.18 (=CH₂, м), 5.65-6.20 (=CH, м), 6.55-6.95 (C₆H₃, м).

Ванилиновый эфир м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 186. Выход 89%, d_{20}^{20} 1.2554, n_D^{20} 1.5655. Найдено (%): С 46.39, Н 6.81, В 29.47. Вычислено для C₁₄H₂₄B₁₀O₄ (%): С 46.14, Н 6.64, В 29.66. М: найдено 355.2, вычислено 364.5. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3080, 3010 (CH_{Ar}); 2974, 2942, 2880, 2850, 2835, 2735 (CH_{Alk}); 2614 (BH); 1770, 1703 (C=O); 1604, 1503, 1465, 1423, 1391 (Ar); 1277, 1246, 1195, 1146, 1120, 1032, 1005 (C-O); 800, 780, 734 (CH_{Ar}); 745 (BH). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 206 (9000), 224 (13000), 260 (8000), 308 (4000). Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц): 1.05 (Me₂C, д, ³J = 6.7), 2.22 (CH, м), 3.88 (MeO, c), 7.00-7.55 (C₆H₃, м), 9.93 (CHO, c).

Ванилалевый эфир м-С(7)-изо-пропилкарборан-С(1)-карбоновой кислоты 196. Выход 89%, d_{20}^{20} 1.2130, n_D^{20} 1.5620. Найдено (%): С 47.93, Н 7.12, В 28.34. Вычислено для C₁₅H₂₆B₁₀O₄ (%): С 47.60, Н 6.92, В 28.57. М: найдено 356.9, вычислено 378.5. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3090, 3080, 3010 (CH_{Ar}); 2982, 2940, 2901, 2881, 2830, 2735 (CH_{Alk}); 2615 (BH); 1769, 1699 (C=O); 1602, 1503, 1441, 1391 (Ar); 1469 (CH₂); 1273, 1245, 1192, 1154, 1120, 1040, 1006 (C-O); 798, 744 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max}, ε): 205 (9000), 224 (13000), 260 (8000), 309 (3000). Спектр

ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.06 (Me_2C , д, $^3J = 6.7$), 1.45 (Me, т, $^3J = 7.4$), 2.23 (CH, м), 4.12 (CH_2 , к, $^3J = 7.4$), 6.85-7.50 (C_6H_3 , м), 9.92 (CHO, с). Рис. 16.

Тетрагидрофуриловый эфир *m*-C(7)-изо-пропилкарборан-C(1)-карбоновой кислоты 206. Выход 93%, d_{20}^{20} 1.0787, n_D^{20} 1.5355. Найдено (%): C 42.26, H 8.53, B 34.12. Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{B}_{10}\text{O}_3$ (%): C 42.02, H 8.33, B 34.38. *M*: найдено 292.7, вычислено 314.4. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2975, 2944, 2878 (CH_{Alk}); 2614 (BH); 1749 (C=O); 1464 (CH_2); 1265, 1191, 1132, 1082, 1022 (C-O); 739 (BH). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (400), 221 (200), 242 (50). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.04 (Me_2C , д, $^3J = 6.4$), 2.24 (CH, м), 3.70-4.30 (CHO и $2\text{CH}_2\text{O}$, м).

Фурфуриловый эфир *m*-C(7)-изо-пропилкарборан-C(1)-карбоновой кислоты 216. Выход 94%, т. пл. 35-36°C. Найдено (%): C 42.81, H 7.35, B 34.41. Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{B}_{10}\text{O}_3$ (%): C 42.56, H 7.14, B 34.83. *M*: найдено 297.7, вычислено 310.4. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3150, 3120 (CH_{Ar}); 2974, 2943, 2880 (CH_{Alk}); 2613 (BH); 1748 (C=O); 1502, 1469, 1392, 1370 (Ar); 1448 (CH_2); 1256, 1192, 1152, 1080, 1016, 950, 921 (C-O); 817, 746, 705, 598 (CH_{Ar}). УФ-спектр (λ_{max} , ϵ): 217 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.05 (Me_2C , д, $^3J = 6.4$), 2.20 (CH, м), 5.08 (CH_2O , с), 6.25-6.45 [$2(=\text{CH})$, м], 7.25-7.48 ($=\text{CHO}$, м).

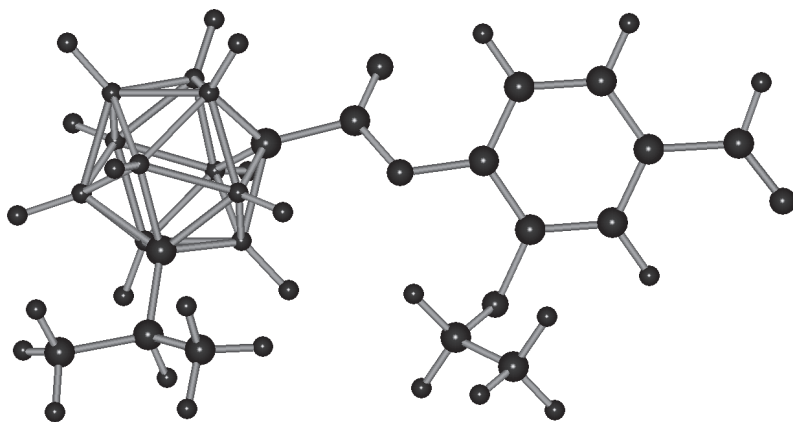


Рис. 16. DFT STO-3G модель соединения **196**, полная энергия системы

$E = -699975.0$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.9$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 4.4. изложены в работе [91].

4.5. Синтез функционально-замещенных сложных эфиров

m-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты

В работе [90] описан синтез ряда функционально замещенных сложных эфиров *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты (IIIа-ч). В качестве исходных соединений для их синтеза были использованы функционально замещенные спирты и фенолы (Iа-ч), в том числе терпенового (Iб, в, м-о) и стероидного ряда (Iф-ч), растительные фенолы (Iп-с), пероксисодержащие (Iз-л) и ацетиленовые (Iг-е, з-л) спирты [168-171, 212, 237, 238]. Соответствующие сложные эфиры (IIIа-ч) получали кипячением дихлорангидрида *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты (II) с соединениями (Iа-ч) в абсолютном бензоле в присутствии пиридина. Выход целевых продуктов (IIIа-ч) составлял 71-90%.

Состав и строение синтезированных эфиров *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты (IIIа-ч) подтверждали данными элементного анализа, ПМР, ИК и УФ спектров, криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле [207]. Выходы и физико-химические константы соединений (IIIа-ч) представлены в (Таблице 16), данные ПМР спектров – в (Таблице 17), ИК и УФ спектров – в (Таблице 18). Чистота полученных соединений, судя по данным ПМР спектроскопии, составляла $98 \pm 1\%$.

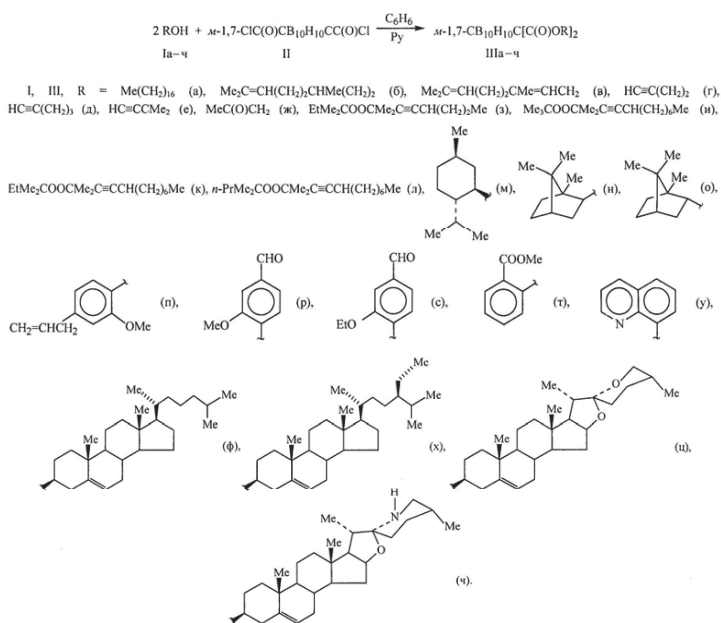


Таблица 16.

Свойства сложных эфиров *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты (Ша-ч).

№	Выход, %	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			M	
					С	Н	В		С	Н	В	найдено	вычислено
Ша	79	31–32	—	—	64.51	11.48	15.09	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	64.36	11.37	15.25	698.3	709.2
Шб	83	—	0.9952	1.5020	57.01	10.03	21.10	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	56.66	9.51	21.25	497.2	508.8
Шв	80	—	1.0431	1.5150	57.42	9.02	21.13	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	57.11	8.79	21.42	494.6	504.7
Шг	88	—	1.0330	1.5220	43.04	6.12	31.87	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	42.85	5.99	32.14	322.7	336.4
Шд	90	—	1.0602	1.5200	46.36	6.81	29.30	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	46.14	6.64	29.66	349.0	364.5
Ше	75	38–39	—	—	46.29	6.72	29.49	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	46.14	6.64	29.66	351.5	364.5
Шж	77	—	1.2800	1.5205	35.07	6.04	31.04	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	34.88	5.85	31.39	328.1	344.4
Шз	80	—	1.0242	1.4865	56.69	9.03	15.65	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	56.44	8.88	15.88	661.4	680.9
Ши	85	—	0.9895	1.4795	59.83	9.67	13.92	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	59.65	9.48	14.13	747.8	765.1
Шк	81	—	0.9978	1.4840	60.74	9.81	13.44	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	60.57	9.66	13.63	778.5	793.2
Шл	80	—	1.0255	1.4825	61.76	10.04	12.89	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	61.43	9.82	13.17	804.9	821.2
Шм	76	—	1.0113	1.5060	56.80	9.64	21.04	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	56.66	9.51	21.25	495.8	508.8
Шн	78	132–133	—	—	57.32	8.94	21.30	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	57.11	8.79	21.42	492.5	504.7
Шо	75	104–105	—	—	57.35	8.89	21.33	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	57.11	8.79	21.42	495.0	504.7
Шп	84	67–68	—	—	55.12	6.31	20.37	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	54.95	6.15	20.61	507.3	524.6
Шр	88	33–34	—	—	48.23	5.05	21.38	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	47.99	4.83	21.60	490.4	500.5
Шс	87	75–76	—	—	50.19	5.46	20.33	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	49.99	5.34	20.45	509.7	528.6
Шт	83	103–104	—	—	48.11	5.00	21.41	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	47.99	4.83	21.60	491.2	500.5
Шу ^а	83	222–223	—	—	54.43	4.66	22.09	$C_{23}H_{40}B_{10}N_2O_4$	54.31	4.56	22.22	470.1	486.5
Шф	76	233–234	—	—	72.04	10.63	10.95	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	71.85	10.40	11.15	931.8	969.5
Шх	71	223–224	—	—	72.77	10.74	10.30	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	72.61	10.61	10.54	993.5	1025.6
Шц	80	275–276	—	—	68.19	9.21	10.22	$C_{23}H_{40}B_{10}O_4$	67.93	9.04	10.54	989.7	1025.5
Шч ^б	75	315 (разл.)	—	—	68.21	9.40	10.35	$C_{23}H_{40}B_{10}N_2O_4$	68.06	9.26	10.56	987.1	1023.5

Примечания. а) Найдено N, %: 5.61. Вычислено N, %: 5.76. б) Найдено N, %: 2.58. Вычислено N, %: 2.74.

Таблица 17.

Данные спектров ЯМР 1H соединений (Ша-ч).

№	б, м, д.
Ша	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.89 т (6H, 2Me, 3J 6.0 Гц), 1.10–1.85 м [60H, 2(CH ₂) ₃], 4.14 т (4H, 2CH ₂ O, 3J 6.0 Гц)
Шб	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.91 л (6H, 2C ^{Me} Me, 3J 5.7 Гц), 1.00–2.20 м (14H, 2C ^H H, 2C ^H H ₂ , 2C ^H H ₂ и 2C ^H H ₃), 1.61 с и 1.69 с (2H, 2C ^{Me} Me), 4.18 т (4H, 2C ^H H ₂ , 3J 6.5 Гц), 4.85–5.20 м (2H, 2C ^H H)
Шв	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 1.61 с (6H, 2C ^{Me} Me), 1.69 с (2H, 2C ^{Me} Me), 0.80–2.15 м (8H, 2C ^H H ₂ и 2C ^H H ₃), 4.63 д (4H, 2C ^H H ₂ , 3J 6.8 Гц), 4.85–5.35 м (4H, 2C ^H H и 2C ^H H)
Шг	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 2.00 т (2H, 2C≡CH, 4J 2.6 Гц), 2.54 т. д [4H, 2J (CH ₂) 6.8, 2CH ₂ C≡C, 4J (C≡CH) 2.6 Гц], 4.23 т (4H, 2CH ₂ O, 3J 6.8 Гц)
Шд	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 1.70–2.40 м [10H, 2C≡CH и 2(CH ₂) ₃ C≡C], 4.25 т (4H, 2CH ₂ O, 3J 6.3 Гц)
Ше	–1.50–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 1.67 с (12H, 2Me ₂ C), 2.58 с (2H, 2C≡CH)
Шж	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 2.15 с (6H, 2Me), 4.69 с (4H, 2CH ₂)
Шз	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.75–1.05 м (12H, 4Me), 1.20 с (12H, 2Me ₂ COO), 1.45 с (12H, 2Me ₂ C), 1.30–2.00 м [12H, 2CH ₂ и 2(CH ₂) ₂], 5.30 т (2H, 2CHO, 3J 7.3 Гц)
Ши	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.75–1.00 м (6H, 2Me), 1.22 с (18H, 2Me ₂ COO), 1.15–1.90 м [24H, 2(CH ₂) ₃], 1.45 с (12H, 2Me ₂ C), 5.25 т (2H, 2CHO, 3J 7.1 Гц)
Шк	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.75–1.05 м (12H, 4Me), 1.10–1.90 м [28H, 2CH ₂ и 2(CH ₂) ₃], 1.20 с (12H, 2Me ₂ COO), 1.45 с (12H, 2Me ₂ C), 5.27 т (2H, 2CHO, 3J 7.2 Гц)
Шл	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.75–1.05 м (12H, 4Me), 1.15–1.95 м [32H, 2(CH ₂) ₂ и 2(CH ₂) ₃], 1.21 с (12H, 2Me ₂ COO), 1.45 с (12H, 2Me ₂ C), 5.30 т (2H, 2CHO, 3J 7.2 Гц)
Шм	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.74 д (6H, 2C ^{Me} Me, 3J 6.7 Гц), 0.91 л (12H, 2C ^{Me} Me, 3J 6.7 Гц), 0.85–2.05 м (18H, 2C ^H H, 2C ^H H ₂ , 2C ^H H ₃ , 2C ^H H ₂ , 2C ^H H ₃ и 2C ^H H ₃), 4.45–4.80 м (2H, 2C ^H H)
Шн	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.85 с (6H, 2Me ¹⁰), 0.92 с (12H, 2Me ⁸ и 2Me ⁹), 0.95–2.50 м (14H, 2C ^H H ₂ , 2C ^H H, 2C ^H H ₂ и 2C ^H H ₃), 4.75–4.95 м (2H, 2C ^H H ₃)
Шо	–1.00–6.20 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.85 с (12H, 2Me ⁹ и 2Me ¹⁰), 0.98 с (6H, 2Me ⁸), 0.75–2.20 м (14H, 2C ^H H ₂ , 2C ^H H, 2C ^H H ₂ и 2C ^H H ₃), 4.50–4.75 м (2H, 2C ^H H ₃)
Шп	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 3.36 д (4H, 2CH ₂ O, 3J 6.7 Гц), 3.79 с (6H, 2Me), 4.92–5.25 м (4H, 2CH ₂), 5.67–6.23 м (2H, 2CH), 6.55–6.97 м (6H, 2C ^H H)
Шр	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 3.90 с (6H, 2Me), 7.12–7.55 м (6H, 2C ^H H ₃), 9.93 с (2H, 2CHO)
Шс	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 1.43 т (6H, 2Me, 3J 7.4 Гц), 4.11 к (4H, 2CH ₂ , 3J 7.4 Гц), 7.10–7.50 м (6H, 2C ^H H ₃), 9.92 с (2H, 2CHO)
Шт	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 3.90 с (6H, 2Me), 6.90–8.10 м (8H, 2C ^H H ₃)
Шу	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 7.70–8.00 м (17H, 2C ^H H ₃ и 2C ^H H ₃)
Шф	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.69 с (6H, 2Me ¹⁸), 0.80–1.00 м (18H, 2Me ²¹ , 2Me ²⁶ и 2Me ²⁷), 1.03 с (6H, 2Me ⁹), 0.80–2.45 м (56H, CH ₂ и CH), 4.35–4.75 м (2H, 2C ^H H), 5.27–5.47 м (2H, 2C ^H H)
Шх	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.69 с (6H, 2Me ¹⁸), 1.02 с (6H, 2Me ¹⁹), 0.65–2.45 м (82H, 8Me, CH ₂ и CH), 4.30–4.85 м (2H, 2C ^H H), 5.35–5.50 м (2H, 2C ^H H)
Шц	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.80 с (6H, 2Me ¹⁸), 1.05 с (6H, 2Me ¹⁹), 0.70–2.45 м (60H, 4Me, CH ₂ и CH), 3.20–4.75 м (8H, 2C ^H H, 2C ^H H и 2CH ₂ O), 5.35–5.50 м (2H, 2C ^H H)
Шч	–1.00–6.00 м (10H, $B_{10}H_{10}$), 0.82 с (6H, 2Me ¹⁸), 1.04 с (6H, 2Me ¹⁹), 0.80–1.15 м (12H, 2Me), 1.15–3.00 м (52H, CH ₂ и CH), 3.20–4.80 м (4H, 2C ^H H и 2C ^H H), 5.20–5.50 м (2H, 2C ^H H)

Таблица 18.

Данные ИК и УФ спектров соединений (IIIа-ч).

№	ИК спектр, ν , см^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , нм (ε)
IIIа	2955, 2918, 2850 (CH_{alk}); 2621, 2598, 2586 (BH); 1743 (C=O); 1471 (CH_2); 1263 (C-O); 740, 719 (BH)	201 (100), 211 (150), 220 (100) 204 (8000)
IIIб	3030 (=CH); 2964, 2927, 2915, 2873, 2855 (CH_{alk}); 2619 (BH); 1749 (C=O); 1670 (C=C); 1458 (CH_2); 1260 (C-O); 760, 737 (BH)	206 (16000)
IIIв	3055, 3025 (=CH); 2966, 2927, 2875, 2856 (CH_{alk}); 2618 (BH); 1747 (C-O); 1660, 1643 (C=C); 1452 (CH_2); 1256 (C-O); 760, 737 (BH)	206 (16000)
IIIг	3304 (=CH); 2970, 2915, 2900, 2850 (CH_{alk}); 2619 (BH); 2130 (C≡C); 1748 (C=O); 1459 (CH_2); 1260 (C-O); 764, 736 (BH); 649 (=CH)	201 (100), 208 (500), 220 (400)
IIIд	3304 (=CH); 2965, 2935, 2900, 2850 (CH_{alk}); 2619 (BH); 2120 (C≡C); 1748 (C=O); 1460, 1434 (CH_2); 1259 (C-O); 765, 735 (BH); 642 (=CH)	201 (100), 208 (500), 221 (400)
IIIе	3288, 3270 (=CH); 3010, 2992, 2945, 2925 (CH_{alk}); 2950, 2625, 2606, 2595, 2580 (BH); 2125 (C≡C); 1752 (C=O); 1285, 1267, 1122 (C-O); 740 (BH); 625 (=CH)	202 (100), 208 (500), 220 (400)
IIIж	2997, 2941 (CH_{alk}); 2621 (BH); 1759, 1736 (C=O); 1421 (CH_2); 1276, 1259, 1181, 1139, 1034 (C-O); 754, 735 (BH)	210 (500), 220 (100), 255 (200)
IIIз	2968, 2937, 2877 (CH_{alk}); 2619 (BH); 1752 (C=O); 1463 (CH_2); 1243, 1160, 1118, 1012, 928 (C-O); 870 (O-O); 760, 740 (BH)	203 (100), 208 (500), 220 (400)
IIIи	2980, 2957, 2930, 2859 (CH_{alk}); 2618 (BH); 1751 (C=O); 1466 (CH_2); 1250, 1161, 1120, 1011, 946 (C-O); 870 (O-O); 760, 740 (BH)	203 (100), 207 (500), 221 (400)
IIIк	2980, 2960, 2930, 2858 (CH_{alk}); 2619 (BH); 1752 (C=O); 1463 (CH_2); 1250, 1159, 1120, 1010, 946 (C-O); 859 (O-O); 760, 736 (BH)	202 (100), 208 (500), 220 (400)
IIIл	2983, 2958, 2931, 2872, 2859 (CH_{alk}); 2618 (BH); 1752 (C=O); 1465 (CH_2); 1250, 1159, 1120, 1010, 958 (C-O); 875 (O-O); 765, 740 (BH)	203 (100), 208 (500), 220 (400)
IIIм	2958, 2927, 2871 (CH_{alk}); 2618 (BH); 1743 (C=O); 1456 (CH_2); 1257, 1013, 957 (C-O); 756, 736 (BH)	201 (100), 211 (150), 220 (100)
IIIн	2980, 2956, 2884, 2865 (CH_{alk}); 2622, 2598, 2570 (BH); 1740 (C=O); 1474, 1454 (CH_2); 1262, 1016, 974 (C-O); 754, 736 (BH)	201 (100), 211 (150), 220 (100)
IIIо	3002, 2981, 2956, 2877 (CH_{alk}); 2619 (BH); 1743 (C=O); 1477, 1456 (CH_2); 1262, 1047, 1013, 964 (C-O); 760, 740 (BH)	201 (100), 210 (150), 221 (100)
IIIп	3079 (=CH и CH_{alk}); 2997, 2977, 2939, 2916, 2850, 2835 (CH_{alk}); 2670, 2619, 2600, 2579 (BH); 1766 (C=O); 1640 (C=C); 1606, 1513, 1465 (Ar); 1450, 1424 (CH_2); 1270, 1250, 1240, 1195, 1184, 1149, 1123, 1035, 1000 (C-O); 913, 845, 825, 793 (CH_{alk}); 753, 735 (BH)	207 (28000), 218 (16000), 272 (6000), 281 (5000)
IIIр	3120, 3075, 3015 (CH_{alk}); 2970, 2941, 2855, 2835 (CH_{alk}); 2740 (CH_{CHO}); 2618 (BH); 1771, 1702 (C=O); 1605, 1503, 1465, 1423, 1300 (Ar); 1270, 1237, 1104, 1144, 1110, 1020, 1002 (C-O); 850, 831, 797, 778, 732 (CH_{alk}); 760, 740 (BH)	207 (17000), 210 (16000), 222 (15000), 260 (13000), 310 (6000)
IIIс	315, 3070, 3045, 3015 (CH_{alk}); 2981, 2940, 2895, 2880, 2870, 2850, 2835, 2810 (CH_{alk}); 2745 (CH_{CHO}); 2655, 2624, 2615, 2600 (BH); 1769, 1698 (C=O); 1601, 1503, 1437, 1391 (Ar); 1470 (CH_2); 1278, 1259, 1238, 1189, 1150, 1118, 1031, 1005 (C-O); 860, 830, 790, 743 (CH_{alk}); 755, 740 (BH)	206 (18000), 210 (16000), 222 (15000), 258 (14000), 311 (6000)
IIIт	3082, 3024, 2993 (CH_{alk}); 2948, 2900, 2839 (CH_{alk}); 2673, 2645, 2620, 2608, 2597, 2575 (BH); 1766, 1728 (C=O); 1609, 1485, 1450, 1432 (Ar); 1273, 1249, 1239, 1203, 1188, 1083, 1006 (C-O); 810, 742, 689 (CH_{alk} и BH)	205 (30000), 226 (20000), 275 (4000)
IIIу	3070, 3054, 3020 (CH_{alk}); 2660, 2623, 2575 (BH); 1762 (C=O); 1596, 1572, 1499, 1470, 1427, 1389, 1367 (Ar); 1247, 1226, 1166, 1124, 1073, 1051, 1025, 1001 (C-O); 832, 810, 801, 777 (CH_{alk}); 761, 735 (BH)	205 (30000), 228 (35000), 230 (35000), 280 (5000), 313 (4000)
IIIф	3040 (=CH); 2940, 2910, 2867, 2855, 2822 (CH_{alk}); 2636, 2621, 2607 (BH); 1741 (C=O); 1670 (C=C); 1468, 1442 (CH_2); 1271, 1252, 1008, 994 (C-O); 764, 735 (BH)	204 (8000)
IIIх	3035 (=CH); 2960, 2936, 2900, 2867, 2851 (CH_{alk}); 2616 (BH); 1743 (C=O); 1664 (C=C); 1466 (CH_2); 1270, 1256, 1133, 1055, 1022, 1008, 958 (C-O); 765, 738 (BH)	204 (8000)
IIIц	3040 (=CH); 2970, 2950, 2928, 2906, 2872, 2850 (CH_{alk}); 2666, 2617, 2575, 2569 (BH); 1742 (C=O); 1670 (C=C); 1465, 1454 (CH_2); 1271, 1257, 1170, 1128, 1096, 1053, 1007, 982 (C-O); 768, 733 (BH)	204 (8000)
IIIч	3030 (=CH); 2947, 2905, 2871, 2850 (CH_{alk}); 2610, 2563 (BH); 1739 (C=O); 1670 (C=C); 1459 (CH_2); 1267, 1255, 1136, 1013, 983 (C-O); 754, 737 (BH)	204 (8000)

m-Карборан-1,7-дикарбоновую кислоту и ее дихлорангидрид (II) получали по методикам [79].

Функционально замещенные сложные эфиры *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты (IIIа-ч). Соединения (Iа-ч) (10 ммоль) растворяли в 130 мл абсолютного бензола. Из полученного раствора отгоняли ~30 мл растворителя для азеотропного удаления остатков воды, адсорбированной исходными соединениями (Iа-ч). После охлаждения бензольного раствора к нему прибавляли в один прием 1.4 г дихлорангидрида *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты (II) и

1.2 г абсолютного пиридина. Смесь кипятили 8 ч и охлаждали. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат промывали водой (3 x 50 мл), 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия (3 x 50 мл), сушили CaCl_2 . Осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли. Соединения (IIIа, е, н-ч) очищали низкотемпературной кристаллизацией из 96%-ного этанола, соединения (IIIб-д, ж-м) – методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия (100-160 мкм, II степени активности по Брокману, нейтральный), элюент – гексан.

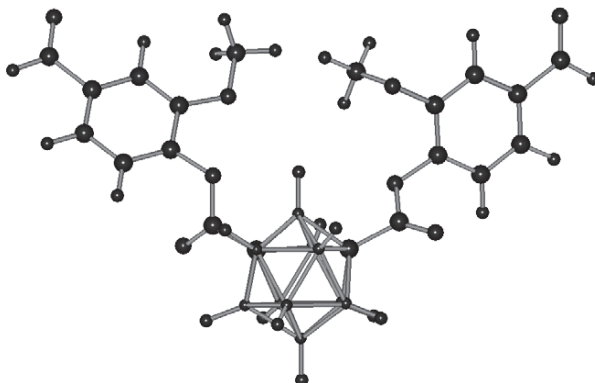


Рис. 17. DFT STO-3G модель соединения (IIIр), полная энергия системы $E = -1001910.0$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.5$ Дб.

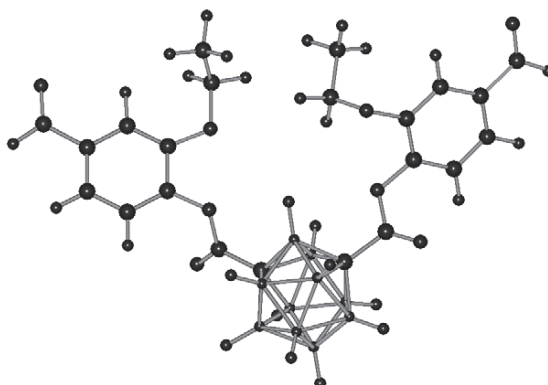


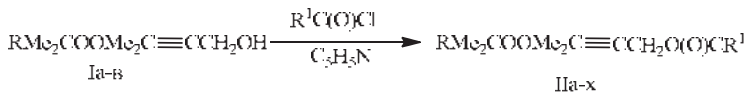
Рис. 18. DFT STO-3G модель соединения (IIIс), полная энергия системы $E = -1050331.0$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.5$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 4.5. изложены в работе [90].

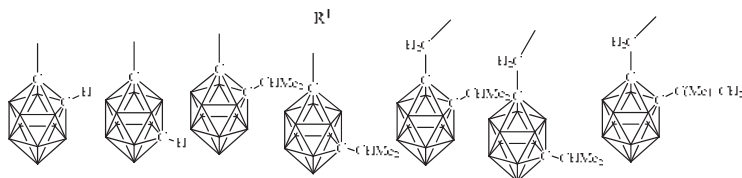
4.6. Пероксисодержащие сложные эфиры карборанкарбоновых и карборанилуксусных кислот

В работе [94] описан синтез пероксисодержащих сложных эфиров (IIa-м), полученных ацилированием ацетиленовых первичных пероксиспиртов (Ia-в) [170, 171] хлорангидридами *o*-(*m*)-карборан-1-карбоновых, *C*-замещенных *o*-(*m*)-карборан-1-карбоновых и *o*-(*m*)-карборанилуксусных кислот [79] в среде диэтилового эфира в присутствии пиридина в качестве катализатора (молярное соотношение реагентов – 1:1.2:1.6). По аналогичной схеме, при взаимодействии пероксиспиртов (Ia-в) с хлорангидридами 2(7)-изопропил-*o*-(*m*)-карборанилуксусных кислот и 2-(α -метилвинил)-*o*-карборанилуксусной кислоты [79], были синтезированы сложные эфиры (IIн-х).

Синтезированные карборансодержащие ацетиленовые пероксиды (IIa-х) – бесцветные жидкости (IIб-х) или твердое вещество (IIа) (Рис. 19), они растворимы в обычных органических растворителях и стабильны при длительном хранении при 0-5°C. Физико-химические константы и выходы карборансодержащие ацетиленовых пероксидов (IIa-х) приведены в (Таблице 19).



(I, II), R = Me (а-г, и-п), Et (д-з, р-т), Pr (и-м, у-х);



(IIа, д, и) (IIб, е, к) (IIв, ж, л) (IIг, з, м) (IIн, р, у) (IIо, с, ф) (IIп, т, х)

В ИК спектрах пероксисодержащих сложных эфиров (IIa-х) имелись полосы поглощения валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ при $1760 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ для производных *o*-(*m*)-карборан-1-карбоновых кислот и 2(7)-изопропил-*o*-(*m*)-карборан-1-карбоновых кислот (IIа-м), при $1745 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ – для производных 2(7)-изопропил-(α -метилвинил)-*o*-(*m*)-карборанилуксусных кислот (IIн-х) [для растворов в CCl_4 - $1740 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (IIа, б, д, е, и, к); $1750 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (IIв, г, ж, з, л-х)]. Полосы при $1110 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (IIа, б, д, е, и, к) и $1127 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ (IIв, г, ж, з, л, м) относились к валентным

колебаниям ν_{C-O} [234]. Наличие карбонильного фрагмента характеризовалось интенсивным поглощением при $2610 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (Па-х), обусловленным валентными колебаниями связей В-Н карборанового фрагмента [в ИК спектрах производных *о*-карборан-1-карбоновой кислоты (Па, д, и) наблюдалось расщепление указанной полосы на два максимума]. Полосы при $930 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и $955 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, отсутствовавшие в ИК спектрах исходных пероксидов (Ia-в), относятся к деформационным колебаниям связи С-Н. Валентные колебания С-Н в карборановом фрагменте представлены для монозамещенных *о*-производных (Па, д, и) одной полосой поглощения при $3076 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, для *м*-производных (Пб, и, к) – двумя полосами поглощения при $3045 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и $3075 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Полоса средней интенсивности при $735 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ характеризовала скелетные колебания карборанового фрагмента. Валентные колебания ацетиленовой группы проявлялись в виде полосы слабой интенсивности при $2260 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (Па-м, о, с, ф), для производных 2(7)-изопропил-*о*-(*м*-)-карборанилуксусных кислот наблюдалось расщепление указанной полосы на две при $2220 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ и $2250 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ (Пн, о, р, с, у, ф). В ИК спектрах соединений (Пп, т, х) полоса валентных колебаний связи С-Н в группе $H_2C=C$ наблюдалась при $3100 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ [234, 235]. В УФ спектрах соединений (Па-х) присутствовали максимумы поглощения в области $210 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 1000) (Па, в, ж, л), 211 нм (ϵ 600) (Пб, е, к), $211 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 800) (Пг, з, м, н, р, у), 211 нм (ϵ 900) (Пд, и), 210 нм (ϵ 700) (По, с, ф), 213 нм (ϵ 3000) (Пп, т, х). В ПМР спектрах синтезированных пероксидов (Па-х) присутствовал ряд сигналов, относящихся к углеводородной части молекул этих соединений (Таблица 20). В ряду *о*-производных изопропилкарборанкарбоновых (Пв, ж, л) и изопропилкарборанилуксусных кислот (Пн, р, у) имелись различия в значениях химических сдвигов протонов метиленовой группы, связанной с кислородом сложноэфирной группировки, а также в значениях химических сдвигов изопропильного радикала у карборанового ядра. Такие различия в ряду *м*-производных вышеуказанных кислот (Пг, з, м, о, с, ф) практически отсутствовали.

Методом дериватографии [253] произведена оценка термической устойчивости ряда синтезированных пероксисодержащих сложных эфиров (Па-о, р, с, у-х). В отличие от исходных пероксиспиртов (Ia-в), распадавшихся одностадийно [170, 171, 254], разложение сложных эфиров (Па-о, р, с, у-х) представляло собой трехстадийный процесс с общей потерей массы 80-95%, а сложный эфир (Пх) с α -метилвинильной группой у карборанового фрагмента, распадался в две стадии с общей потерей массы 50% (Таблица 21).

Таблица 19.

Свойства пероксисодержащих сложных эфиров (Па-х).

№	Выход, %	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		
				С	Н	В
Па	57.3	Т. пл. 47-48°C		43.50	8.21	30.85
Пб	73.0	1.1661	1.5040	43.85	8.69	29.32
Пв	75.0	1.0842	1.5065	48.69	8.99	27.18
Пг	75.0	1.1280	1.5030	48.63	8.87	27.20
Пд	64.5	1.1316	1.5050	46.28	8.71	29.43
Пе	80.6	1.0842	1.5030	45.46	8.14	30.14
Пж	88.0	1.1248	1.5080	49.00	9.18	26.38
Пз	67.5	1.1012	1.5035	49.94	8.74	26.22
Пи	72.9	1.1813	1.5020	46.30	8.69	28.14
Пк	88.5	1.1115	1.5015	47.58	8.36	28.86
Пл	84.1	1.0680	1.5065	50.78	8.66	25.37
Пм	93.4	1.0439	1.5025	49.98	8.71	26.01
Пн	72.8	1.1218	1.5130	49.58	8.53	26.60
По	77.7	1.1652	1.5080	49.90	8.46	26.51
Пп	78.4	1.1356	1.5155	49.71	8.58	26.44
Пр	88.8	1.1620	1.5105	50.67	8.99	25.65
Пс	84.1	1.1605	1.5050	49.93	8.77	25.36
Пт	71.7	1.1168	1.5145	50.76	9.06	24.77
Пу	90.9	1.1638	1.5095	51.84	9.86	24.89
Пф	86.4	1.0985	1.5025	52.42	10.04	24.51
Пх	81.8	1.1339	1.5140	52.09	9.16	24.55

Продолжение таблицы 19.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	В	найдено	вычислено
Па	$C_{13}H_{28}B_{10}O_4$	43.80	7.92	30.33	341.0	356.5
Пб	$C_{13}H_{28}B_{10}O_4$	43.80	7.92	30.33	345.8	356.5
Пв	$C_{16}H_{34}B_{10}O_4$	48.22	8.60	27.13	380.2	398.6
Пг	$C_{16}H_{34}B_{10}O_4$	48.22	8.60	27.13	382.3	398.6
Пд	$C_{14}H_{30}B_{10}O_4$	45.39	8.16	29.18	358.1	370.5
Пе	$C_{14}H_{30}B_{10}O_4$	45.39	8.16	29.18	358.3	370.5
Пж	$C_{17}H_{36}B_{10}O_4$	49.49	8.79	26.20	391.6	412.6
Пз	$C_{17}H_{36}B_{10}O_4$	49.49	8.79	26.20	401.2	412.6
Пи	$C_{15}H_{32}B_{10}O_4$	46.85	8.39	28.12	370.5	384.5
Пк	$C_{15}H_{32}B_{10}O_4$	46.85	8.39	28.12	359.8	384.5
Пл	$C_{18}H_{38}B_{10}O_4$	50.68	8.98	25.34	408.4	426.6

Пм	C ₁₈ H ₃₈ B ₁₀ O ₄	50.68	8.98	25.34	412.5	426.6
Пн	C ₁₇ H ₃₆ B ₁₀ O ₄	49.49	8.79	26.20	394.6	412.6
По	C ₁₇ H ₃₆ B ₁₀ O ₄	49.49	8.79	26.20	402.3	412.6
Пп	C ₁₇ H ₃₄ B ₁₀ O ₄	49.73	8.35	26.33	394.2	410.6
Пр	C ₁₈ H ₃₈ B ₁₀ O ₄	50.68	8.98	25.34	408.9	426.6
Пс	C ₁₈ H ₃₈ B ₁₀ O ₄	50.68	8.98	25.34	419.4	426.6
Пт	C ₁₈ H ₃₆ B ₁₀ O ₄	50.92	8.55	25.46	408.8	424.6
Пу	C ₁₉ H ₄₀ B ₁₀ O ₄	51.79	9.15	24.54	428.7	440.6
Пф	C ₁₉ H ₄₀ B ₁₀ O ₄	51.79	9.15	24.54	420.7	440.6
Пх	C ₁₉ H ₃₈ B ₁₀ O ₄	52.03	8.71	24.65	421.7	438.6

Таблица 20.
Спектры ПМР соединений (Па-х).

№	δ, м.д.
Па	1.25 с (9H, Me ₃ C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 4.82 с (2H, CH ₂ O)
Пб	1.26 с (9H, Me ₃ C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 4.72 с (2H, CH ₂ O)
Пв	1.21 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.25 с (9H, Me ₃ C), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 2.37 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.84 с (2H, CH ₂ O)
Пг	1.05 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.26 с (9H, Me ₃ C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 2.20 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.72 с (2H, CH ₂ O)
Пд	0.89 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.57 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 4.82 с (2H, CH ₂ O)
Пе	0.90 т (3H, Me), 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.57 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 4.72 с (2H, CH ₂ O)
Пж	0.88 т (3H, Me), 1.22 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.43 с (6H, Me ₂ C), 1.56 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 2.39 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.84 с (2H, CH ₂ O)
Пз	0.89 т (3H, Me), 1.06 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.58 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 2.20 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.72 с (2H, CH ₂ O)
Пи	0.91 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.30-1.67 м [4H, (<u>CH₂</u>) ₂ Me], 1.45 с (6H, Me ₂ C), 4.83 с (2H, CH ₂ O)
Пк	0.91 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.30-1.71 м [4H, (<u>CH₂</u>) ₂ Me], 1.45 с (6H, Me ₂ C), 4.73 с (2H, CH ₂ O)
Пл	0.91 т (3H, Me), 1.22 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.30-1.67 м [4H, (<u>CH₂</u>) ₂ Me], 2.40 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.84 с (2H, CH ₂ O)
Пм	0.92 т (3H, Me), 1.05 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.23 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.30-1.60 м [4H, (<u>CH₂</u>) ₂ Me], 2.23 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.71 с (2H, CH ₂ O)
Пн	1.21 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.25 с (9H, Me ₃ C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 2.47 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 3.18 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.76 с (2H, CH ₂ O)
По	1.04 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.26 с (9H, Me ₃ C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 2.19 квинтет

	(1H, Me ₂ CH), 2.90 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.72 с (2H, CH ₂ O)
Пп	1.26 с (9H, Me ₃ C), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 2.00 с [3H, C(Me)=CH ₂], 3.04 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.74 с (2H, CH ₂ O), 5.51 м и 5.61 м [2H, C(Me)=CH ₂]
Пр	0.89 т (3H, Me), 1.24 д (6H, Me ₂ CH), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.61 к (2H, CH ₂ Me), 2.47 квинтет (1H, Me ₂ CH), 3.19 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.75 с (2H, CH ₂ O)
Пс	0.90 т (3H, Me), 1.04 д (6H, Me ₂ CH), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.62 к (2H, CH ₂ Me), 2.20 квинтет (1H, Me ₂ CH), 2.89 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.71 с (2H, CH ₂ O)
Пт	0.89 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.62 к (2H, CH ₂ Me), 1.89 с [3H, C(Me)=CH ₂], 3.04 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.74 с (2H, CH ₂ O), 5.52 м и 5.61 м [2H, C(Me)=CH ₂]
Пу	0.91 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.23 д (6H, Me ₂ CH), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.30-1.61 м [4H, (CH ₂) ₂ Me], 2.47 квинтет (1H, Me ₂ CH), 3.20 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.76 с (2H, CH ₂ O)
Пф	0.91 т (3H, Me), 1.03 с (6H, Me ₂ COO), 1.22 д (6H, Me ₂ CH), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.30-1.61 м [4H, (CH ₂) ₂ Me], 2.20 квинтет (1H, Me ₂ CH), 2.89 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.71 с (2H, CH ₂ O)
Пх	0.92 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.32-1.70 м [4H, (CH ₂) ₂ Me], 1.89 с [3H, C(Me)=CH ₂], 3.04 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.74 с (2H, CH ₂ O), 5.52 м и 5.61 м [2H, C(Me)=CH ₂]

Как видно из (Таблицы 21), сложные эфиры (Па-х) – относительно термически стабильные соединения, превышающие по термической устойчивости исходные пероксиспирты (Ia-в). Они начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при 132-146°C с температурой максимального разложения 166-185°C [исходные пероксиспирты (Ia-в) начинали разлагаться при 110-116°C с максимумом при 150-157°C]. В отличие от пероксисодержащих сложных эфиров (IIIa, б) – производных ацетиленовых третичных спиртов и *о*-(*м*-)-карборан-1-карбоновых кислот (Таблица 21), среди которых *о*-производное (IIIa) менее термически устойчиво, чем *м*-производное (IIIб), синтезированные сложные эфиры (Па-х) – производные первичных спиртов не различаются по термической стабильности в ряду *о*- и *м*-производных. По-видимому, на термическую устойчивость сложных эфиров (Па-х) не оказывали заметного влияния более сильные электронно-акцепторные свойства *о*-карборановой системы по сравнению с *м*-карборановой. Практически одинаковая термическая устойчивость сложных эфиров *о*-(*м*-)карборан-1-карбоновых и 2(7)-изопропил-*о*-(*м*-)карборан-1-карбоновых кислот (Па-н) в ряду

о- и *м*-производных обусловлена пространственными факторами. На существование некоей формы ассоциации сложных эфиров (IIа-н) в конденсированной фазе указывает значительный высокочастотный сдвиг полос поглощения валентных колебаний $\nu_{C=O}$ в ИК спектрах на величину более 20 см^{-1} (IIа, б, д, е, и, к) и на $\sim 15\text{ см}^{-1}$ (IIв, г, ж, з, л, м) по сравнению с полосами поглощения валентных колебаний $\nu_{C=O}$ в растворах в CCl_4 . В случае же сложных эфиров (IIIа, б) $[\text{Me}_3\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OC(O)CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH-}o\text{ (IIIа) и -}m\text{ (IIIб)}]$, смещения частот поглощения валентных колебаний $\nu_{C=O}$ в конденсированной фазе по сравнению с их растворами не наблюдалось. Следует отметить также несколько более высокую термическую устойчивость сложных эфиров на основе 2(7)-изопропил-*о*-(*м*)-карборанилуксусных кислот (Таблица 21).

4-Метил-4-трет.-алкилперокси-1-(*о*- и *м*-карбораноилокси) (IIа, б, д, е, и, к), -1-(2-изопропил-*о*-карбораноилокси) (IIв, ж, л), -1-(7-изопропил-*м*-карбораноилокси) (IIг, з, м), -1-[(2-изопропил-*о*-карборан-1-ил)этанойлокси] (IIи, р, у), -1-[7-изопропил-*м*-карборан-1-ил)этанойлокси] (IIо, с, ф), -1-[2- α -метилвинил-*о*-карборан-1-ил)этанойлокси] (IIп, т, х) -2-пентины. К раствору 2.5 ммоль пероксиалкинов (Iа-в) в диэтиловом эфире прибавляли при $0-5^\circ\text{C}$ раствор 3 ммоль соответствующего хлорангидрида карборанкарбоновой или карборанилуксусной кислоты, и к полученной смеси при энергичном перемешивании прибавляли раствор 4 ммоль пиридина. Реакционную смесь перемешивали при $20-30^\circ\text{C}$ 3-4 ч и оставляли на 18 ч при $20-23^\circ\text{C}$. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат разбавляли петролевым эфиром ($40-70^\circ\text{C}$), промывали водой и 5%-ным водным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Сложные эфиры (IIа-х) очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 100/160 мкм, элюент – петролевым эфир ($40-70^\circ\text{C}$) – диэтиловый эфир, 20-25 : 1.

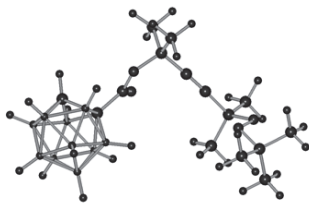


Рис. 19. DFT STO-3G модель соединения (IIа), полная энергия системы

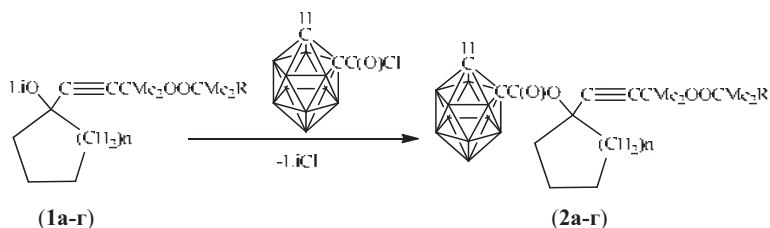
$E = -702131.0\text{ кКал/моль}$; дипольный момент $D = 5.2\text{ Дб}$.

Таблица 21.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости карборансодержащих пероксидов (IIa-о, р, с, у-х), (IIIa, б) и исходных пероксиспиртов (Ia-в).

№	Первая стадия разложения, °С			потеря массы, %
	начало	окончание	максимум	
Ia	115	190	157	82
Iб	110	200	150	83
Iв	116	185	154	74
IIa	34	195	169	40
IIб	137	190	170	37
IIв	135	200	174	36
IIг	137	204	175	38
IIд	133	185	166	36
IIе	132	190	167	32
IIж	135	192	173	34
IIз	140	195	172	34
IIи	136	195	175	47
IIк	138	200	178	30
IIл	137	200	174	33
IIм	135	200	175	39
IIн	146	210	185	28
IIо	140	195	180	35
IIр	140	215	185	32
IIс	139	200	180	25
IIу	139	197	180	47
IIф	138	195	179	36
IIх	135	195	170	25
IIIa	102	148	117	28
IIIб	138	184	160	34

В работе [93] описан другой метод получения карборансодержащих пероксиалкинов (**2a-г**) – путем взаимодействия хлорангидрида *о*-карборан-1-карбоновой кислоты с пероксиалкоголями лития (**1a-г**), образующихся на промежуточной стадии получения третичных пероксиспиртов из 3-метил-3-*трет*-алкилперокси-1-бутириллития и циклических кетонов – цикlopентанона или циклогексанона.



(1, 2), $n = 1$, $R = \text{Me}$ (a), Et (б); $n = 2$, $R = \text{Me}$ (в), Et (г).

Синтезированные *o*-карборансодержащие сложные эфиры – производные третичных ацетиленовых пероксисодержащих спиртов (**2а-г**) представляют собой жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Они достаточно стабильны при хранении при 0-5°C в течение 2-3 мес, малочувствительны к трению и удару. Индивидуальность соединений (**2а-г**) была установлена методом тонкослойной хроматографии на пластикуах «Silufol-254» (проявитель – N , N' -диметил-*p*-фенилендиамина гидрохлорид). Строение пероксидов (**2а-г**) было подтверждено данными элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектрами.

В ИК спектрах соединений (**2а-г**) присутствовали полосы поглощения валентных колебаний $\nu_{C=O}$ сложноэфирных групп при $1737 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ (**2а, в, г**) и 1750 см^{-1} (**2б**). Наличие карборанового фрагмента подтверждалось полосами поглощения валентных колебаний В-Н карборанового ядра при 2585 и 2615 см^{-1} и полосами поглощения валентных колебаний С-Н *o*-карборанового ядра при 3075 см^{-1} . В УФ спектрах соединений (**2а-г**) имела полоса поглощения с максимумом в области 228 нм (ϵ 900) (**2а**), 229 нм (ϵ 900) (**2б**), 202 нм (ϵ 2500) (**2в**), 202 нм (ϵ 3000) (**2г**).

Методом дериватографии [253] было произведена оценка термической устойчивости сложных эфиров (**2а-г**). Процесс разложения соединений (**2а, в, г**) представлял собой трехстадийный процесс, соединение (**2б**) распадалось в четыре стадии. Пероксисодержащие сложные эфиры (**2а-г**) термически менее стабильны, чем пероксиспирты аналогичной структуры – 3-метил-3-*mpem*-бутил(амил)перокси-1-[1-гидроксициклопентил(циклогексил)]-1-бутины.

Соединения (**2а-г**) начинают разлагаться с заметной скоростью уже при температурах 80-115°C с максимумом на первой стадии разложения в 100-130°C, тогда как пероксиспирты – 3-метил-3-*mpem*-бутил(амил)перокси-1-[1-гидроксициклопентил(циклогексил)]-1-бутины разлагаются лишь при 125-132°C с максимумом в 160-174°C. Снижение термоустойчивости пероксисодержащих

сложных эфиров (**2а-г**) можно объяснить сильными электроноакцепторными свойствами *о*-карборанового ядра и стерическими напряжениями в замещенных циклоалканах. Производные цикlopentана и циклогексана (**2а-г**) при нагревании до 70-80°C проявляли склонность к отщеплению *о*-карборанкарбоновой кислоты с образованием соответствующих пероксисодержащих цикlopентенинов и циклогексенинов.

3-Метил-3-трет.-бутил(амил)перокси-1-[1-*о*-карбораноилоксициклопентил- (2а, б**), циклогексил- (**2в, г**)]-1-бутины.** К 0.01 моль пероксиалкоголя лития (**1а-г**), {полученного взаимодействием 0.01 моль 3-метил-3-трет.-алкилперокси-1-бутиллития с 0.01 моль цикlopentanона или циклогексанона}, при -20°C прибавляли в один прием 0.012 моль хлорангидрида *о*-карборанкарбоновой кислоты. Температуру реакционной смеси поднимали за 2-3 ч до 20-23°C, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 50 мл пентана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂. Растворитель осторожно удаляли, не допуская нагрева выше 25-30°C. Окончательную очистку соединений (**2а-г**) производили методом колоночной хроматографии на Al₂O₃ (II степень активности по Брокману, нейтральный), элюент – пентан. Получали соединения (**2а-г**) с выходами 40.5-51.2% (Таблица 22).

Таблица 22.

Свойства пероксисодержащих сложных эфиров (**2а-г**).

№	Выход, %	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		
				С	Н	В
2а	51.2	1.0035	1.5055	49.99	8.77	26.81
2б	42.3	0.9886	1.4945	51.20	8.37	25.32
2в	40.5	1.0328	1.5065	50.15	8.72	25.90
2г	43.2	1.0030	1.5035	52.01	8.43	25.25

Продолжение таблицы 22.

№	Формула	Вычислено, %			М	
		С	Н	В	найдено	вычислено
2а	C ₁₇ H ₃₄ B ₁₀ O ₄	49.73	8.35	26.33	395.0	410.6
2б	C ₁₈ H ₃₆ B ₁₀ O ₄	50.92	8.55	25.46	396.0	424.6
2в	C ₁₈ H ₃₆ B ₁₀ O ₄	50.92	8.55	25.46	407.3	424.6
2г	C ₁₉ H ₃₈ B ₁₀ O ₄	52.03	8.73	24.65	423.3	438.6

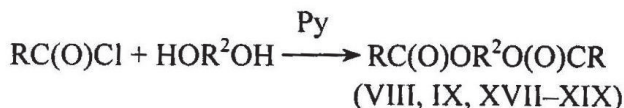
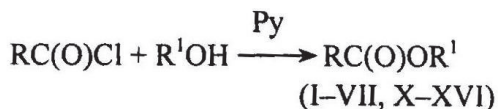
Более подробно материалы подглавы 4.6. изложены в работах [93, 94].

4.7. Сложные эфиры *о*- и *м*-карборан-*С*-карбоновых кислот и *о*- и *м*-*С*-карборановых спиртов

Содержание бора в производных карборановых полиэдрических кластерных систем обычно не превышает 15-30%, что препятствует достижению терапевтических концентраций бора в целевых клетках-мишенях. Это является сдерживающим фактором для их применения в бор-нейтронозахватной терапии опухолевых заболеваний [307].

В работе [92] описан препаративный метод синтеза *о*- и *м*-карборансодержащих двух- и трехядерных сложных эфиров с высоким содержанием бора в их молекулах (до 53-62%), перспективных для их дальнейшего изучения в качестве потенциальных агентов радионуклидной диагностики и терапии опухолевых заболеваний [265, 266].

Сложные эфиры (I-XIX) получали взаимодействием хлорангидридов соответствующих *о*- и *м*-карборан-*С*-карбоновых кислот с *о*- и *м*-*С*-карборановыми спиртами и диолами в абсолютном бензоле в присутствии пиридина. Реакция хлорангидридов со спиртами приводила к двухъядерным карборановым эфирам (I-VII, X-XVI), реакция хлорангидридов с диолами протекала с участием обеих гидроксильных групп и заканчивалась образованием трехъядерных карборановых систем (VIII, IX, XVII-XIX).



$\text{R} = o\text{-HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}$ (I-X), $m\text{-HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}$ (XI-XIX);
 $\text{R}^1 = o\text{-HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_2$ (I, X), $o\text{-MeCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_2$ (II, XI),
 $o\text{-Me}_2\text{CHCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C(CH}_2)_2$ (III, XII), $o\text{-CH}_2=\text{CMeCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C-}$
 $(\text{CH}_2)_2$ (IV, XIII), $m\text{-HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_2$ (V, XIV), $m\text{-}$
 $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C(CH}_2)_2$ (VI, XV), $m\text{-Me}_2\text{CHCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C(CH}_2)_2$
 (VII, XVI); $\text{R}^2 = o\text{-CH}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_2$ (VIII, XVII), $m\text{-}$
 $\text{CH}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_2$ (IX, XVIII), $m\text{-(CH}_2)_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C(CH}_2)_2$
 (XIX).

Таблица 23.

Свойства *o*- и *m*-карбораносодержащих двух- (I–VII, X–XVI) и трехъядерных (VIII, IX, XVII–XIX) сложных эфиров.

№	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			M	
			C	H	B		C	H	B	найденно	вычислено
I	83	265, возг.	20.64	7.15	62.37	$C_6H_{24}B_{20}O_2$	20.92	7.02	62.77	338.4	344.5
II	86	240, возг.	23.65	7.39	59.94	$C_7H_{24}B_{20}O_2$	23.45	7.31	60.31	347.0	358.5
III	85	97–98	30.14	8.22	53.76	$C_{10}H_{32}B_{20}O_2$	29.98	8.03	53.98	387.7	400.6
IV	84	106–107	30.46	7.74	53.90	$C_{10}H_{30}B_{20}O_2$	30.13	7.59	54.25	385.1	398.6
V	83	222, возг.	20.77	7.16	62.53	$C_6H_{24}B_{20}O_2$	20.92	7.02	62.77	331.9	344.5
VI	84	146–147	23.82	7.45	60.08	$C_7H_{24}B_{20}O_2$	23.45	7.31	60.31	347.2	358.5
VII	86	30–31	30.14	8.19	53.67	$C_{10}H_{32}B_{20}O_2$	29.98	8.05	53.98	387.1	400.6
VIII	82	115–116	22.23	6.72	59.11	$C_{10}H_{36}B_{30}O_4$	22.05	6.66	59.54	529.7	544.7
IX	81	105–106	22.18	6.8	59.23	$C_{10}H_{36}B_{30}O_4$	22.05	6.66	59.54	528.3	544.7
X	86	260, возг.	21.23	7.19	62.50	$C_6H_{24}B_{20}O_2$	20.92	7.02	62.77	330.4	344.5
XI	85	202, возг.	23.58	7.45	60.03	$C_7H_{24}B_{20}O_2$	23.45	7.31	60.31	339.6	358.5
XII	85	113–114	30.30	8.19	53.71	$C_{10}H_{32}B_{20}O_2$	29.98	8.05	53.98	387.0	400.6
XIII	81	102–103	30.45	7.72	53.97	$C_{10}H_{30}B_{20}O_2$	30.13	7.59	54.25	390.8	398.6
XIV	84	228, возг.	21.20	7.18	62.54	$C_6H_{24}B_{20}O_2$	20.92	7.02	62.77	325.9	344.5
XV	86	142–143	23.63	7.48	59.97	$C_7H_{24}B_{20}O_2$	23.45	7.31	60.31	349.3	358.5
XVI	84	83–84	30.25	8.13	53.82	$C_{10}H_{32}B_{20}O_2$	29.98	8.05	53.98	381.7	400.6
XVII	83	53–54	22.28	6.79	59.21	$C_{10}H_{36}B_{30}O_4$	22.05	6.66	59.54	520.8	544.7
XVIII	83	63–64	22.36	6.70	59.38	$C_{10}H_{36}B_{30}O_4$	22.05	6.66	59.54	522.5	544.7
XIX	82	38–39	25.43	7.23	56.34	$C_{12}H_{40}B_{30}O_4$	25.16	7.04	56.63	553.2	572.8

Таблица 24.

Спектры ЯМР 1H , ИК и УФ спектры *o*- и *m*-карбораносодержащих двух- (I–VII, X–XVI) и трехъядерных (VIII, IX, XVII–XIX) сложных эфиров.

№	Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.	ИК спектр, ν , cm^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , нм (е)
I ^a	–1.50–6.50 м (20H, 2 $B_{10}H_{10}$), 4.09 уш. с (2H, $2CH_{o-Карб}$), 4.67 с (2H, CH_2)	3065, 720 ($CH_{o-Карб}$); 2963, 2924, 2849 (CH_{Alk}); 2587 (BH); 1760 (C=O); 1275, 1178, 1013 (C–O)	201 (200), 251 (100)
II	–1.50–6.60 м (20H, 2 $B_{10}H_{10}$), 2.06 с (3H, Me), 4.07 уш. с (1H, $CH_{o-Карб}$), 4.77 с (2H, CH_2)	3066, 727 ($CH_{o-Карб}$); 2965, 2945, 2930, 2870, 2855 (CH_{Alk}); 2585 (BH); 1760 (C=O); 1271, 1175, 1011 (C–O)	208 (250), 255 (150)
III	–1.50–6.90 м (20H, 2 $B_{10}H_{10}$), 1.11 д (6H, Me_2C), 2.00–2.40 м (1H, CH), 2.35 т (2H, CH_2), 4.06 уш. с (1H, $CH_{o-Карб}$), 4.15 т (2H, CH_2O)	3066, 728 ($CH_{o-Карб}$); 2988, 2971, 2940, 2929, 2899, 2883, 2852 (CH_{Alk}); 2585 (BH); 1760 (C=O); 1274, 1175, 1012 (C–O)	210 (250), 256 (150)
IV	–1.50–7.00 м (20H, 2 $B_{10}H_{10}$), 1.97 д (3H, Me), 2.43 т (2H, CH_2), 4.07 уш. с (1H, $CH_{o-Карб}$), 4.34 т (2H, CH_2O), 5.34 д (1H, $H_2C=C$), 5.61 с (1H, $H_2C=C$)	3075, 729, 716 ($CH_{o-Карб}$ и $=CH_2$), 2985, 2958, 2926, 2865, 2850 (CH_{Alk}); 2606, 2582 (BH); 1744 (C=O); 1631 (C–C); 1284, 1183, 1014 (C–O)	204 (4000)
V ^a	–1.30–6.50 м (20H, 2 $B_{10}H_{10}$), 3.04 уш. с (1H, $CH_{o-Карб}$), 4.08 уш. с (1H, $CH_{o-Карб}$), 4.41 с (2H, CH_2)	3065, 729 ($CH_{o-Карб}$ и $CH_{o-Карб}$); 2965, 2924, 2900, 2842 (CH_{Alk}); 2599 (BH); 1755 (C=O); 1277, 1179, 1013 (C–O)	207 (250), 254 (150)
VI	–1.50–6.60 м (20H, 2 $B_{10}H_{10}$), 2.24 т (2H, CH_2), 3.01 уш. с (1H, $CH_{o-Карб}$), 4.04 уш. с (1H, $CH_{o-Карб}$), 4.20 т (2H, CH_2O)	3072, 728, 725 ($CH_{o-Карб}$ и $CH_{o-Карб}$); 2960, 2931, 2900, 2867, 2856 (CH_{Alk}); 2600 (BH); 1754 (C=O); 1280, 1180, 1015 (C–O)	208 (250), 254 (150)

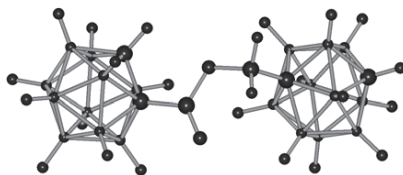


Рис. 20. DFT STO-3G модель соединения (V), полная энергия системы

E = –548349.3 кКал/моль; дипольный момент D = 7.8 Дб.

Таблица 24 (продолжение).

№	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.	ИК спектр, ν , см^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , нм (ε)
VII	–1.50–6.70 м (20Н, 2 В ₁₀ Н ₁₀), 1.09 д (6Н, Me ₂ C), 2.00–2.40 м (1Н, CH), 2.36 т (2Н, CH ₂), 4.02 уш. с (1Н, CH _ω -Каре), 4.16 т (2Н, CH ₂ O)	3074, 732, 726 (CH _ω -Каре и CH _ω -Каре); 2973, 2941, 2900, 2878, 2855 (CH _{alk}); 2599 (BH); 1751 (C=O); 1277, 1185, 1015 (C–O)	207 (250), 254 (150)
VIII	–1.50–7.10 м (30Н, 3 В ₁₀ Н ₁₀), 4.08 уш. с (2Н, 2 CH _ω -Каре), 4.70 с (4Н, 2 CH ₂)	3069, 728 (CH _ω -Каре); 2961, 2925, 2848 (CH _{alk}); 2586 (BH); 1759 (C=O); 1272, 1175, 1012 (C–O)	220 (300)
IX	–1.50–7.00 м (30Н, 3 В ₁₀ Н ₁₀), 4.04 уш. с (2Н, 2 CH _ω -Каре), 4.60 с (4Н, 2 CH ₂)	3069, 728 (CH _ω -Каре); 2960, 2926, 2855 (CH _{alk}); 2590 (BH); 1757 (C=O); 1275, 1175, 1012 (C–O)	222 (300)
X	–1.50–6.50 м (20Н, 2 В ₁₀ Н ₁₀), 3.07 уш. с (1Н, CH _ω -Каре), 3.75 уш. с (1Н, CH _ω -Каре), 4.57 с (2Н, CH ₂)	3065, 3059, 723 (CH _ω -Каре и CH _ω -Каре); 2967, 2921, 2859 (CH _{alk}); 2601 (BH); 1754 (C=O); 1248, 1116, 1002 (C–O)	215 (150), 265 (50)
XI	–1.50–6.90 м (20Н, 2 В ₁₀ Н ₁₀), 2.04 с (3Н, Me), 3.07 уш. с (1Н, CH _ω -Каре), 4.67 о (2Н, CH ₂)	3060, 727 (CH _ω -Каре); 2970, 2960, 2924, 2875, 2850 (CH _{alk}); 2599 (BH); 1756 (C=O); 1245, 1114, 1003 (C–O)	225 (200), 270 (100)
XII	–1.50–6.90 м (20Н, 2 В ₁₀ Н ₁₀), 1.08 д (6Н, Me ₂ C), 2.00–2.40 м (1Н, CH), 2.30 т (2Н, CH ₂), 3.06 уш. с (1Н, CH _ω -Каре), 4.15 т (2Н, CH ₂ O)	3060, 728 (CH _ω -Каре); 2988, 2971, 2940, 2929, 2899, 2883, 2852 (CH _{alk}); 2598 (BH); 1756 (C=O); 1247, 1155, 1002 (C–O)	227 (200), 268 (150)
XIII	–1.50–7.10 м (20Н, 2 В ₁₀ Н ₁₀), 1.96 д (3Н, Me), 2.38 т (2Н, CH ₂), 3.05 уш. с (1Н, CH _ω -Каре), 4.23 т (2Н, CH ₂ O), 5.53 д (1Н, H ₂ C=C), 5.60 с (1Н, H ₂ C=C)	3068, 729 (CH _ω -Каре и =CH ₂), 2990, 2960, 2926, 2900, 2875, 2852 (CH _{alk}); 2605, 2577 (BH); 1749 (C=O); 1635 (C=C); 1266, 1118, 1008 (C–O)	204 (4000)
XIV	–1.50–6.85 м (20Н, 2 В ₁₀ Н ₁₀), 3.03 уш. с (2Н, CH _ω -Каре), 4.30 с (2Н, CH ₂)	3062, 722 (CH _ω -Каре); 2965, 2930, 2895, 2870, 2845 (CH _{alk}); 2601 (BH); 1750 (C=O); 1256, 1117, 1070, 1023, 998 (C–O)	220 (150), 265 (50)
XV	–1.50–6.80 м (20Н, 2 В ₁₀ Н ₁₀), 2.32 т (2Н, CH ₂), 3.03 уш. с (2Н, CH _ω -Каре), 4.08 т (2Н, CH ₂ O)	3063, 720 (CH _ω -Каре); 2956, 2924, 2865, 2853 (CH _{alk}); 2603 (BH); 1744 (C=O); 1273, 1070, 1025, 992 (C–O)	219 (150), 265 (50)
XVI	–1.50–6.70 м (20Н, 2 В ₁₀ Н ₁₀), 1.09 д (6Н, Me ₂ C), 2.00–2.40 м (1Н, CH), 2.28 т (2Н, CH ₂), 3.02 уш. с (1Н, CH _ω -Каре), 4.15 т (2Н, CH ₂ O)	3059, 734, 724 (CH _ω -Каре); 2987, 2971, 2940, 2929, 2899, 2880, 2855 (CH _{alk}); 2603 (BH); 1733 (C=O); 1273, 1065, 1025, 1004 (C–O)	225 (250), 270 (150)
XVII	–1.45–7.10 м (30Н, 3 В ₁₀ Н ₁₀), 3.03 уш. с (2Н, CH _ω -Каре), 4.69 с (4Н, 2CH ₂)	3059, 728 (CH _ω -Каре); 2958, 2933, 2900, 2878 (CH _{alk}); 2611, 2571 (BH); 1735 (C=O); 1281, 1066, 1024, 1002 (C–O)	220 (300)
XVIII	–1.40–6.95 м (30Н, 3 В ₁₀ Н ₁₀), 3.04 уш. с (2Н, CH _ω -Каре), 4.69 с (4Н, 2CH ₂)	3059, 727 (CH _ω -Каре); 2959, 2933, 2920, 2897, 2872, 2840 (CH _{alk}); 2610, 2573 (BH); 1735 (C=O); 1280, 1256, 1062, 1025, 1003 (C–O)	221 (350)
XIX	–1.40–7.00 м (30Н, 3 В ₁₀ Н ₁₀), 2.31 т (4Н, 2CH ₂), 3.01 уш. с (2Н, CH _ω -Каре), 4.15 т (4Н, 2CH ₂ O)	3060, 728 (CH _ω -Каре); 2962, 2933, 2874, 2840 (CH _{alk}); 2608 (BH); 1745 (C=O); 1280, 1256, 1062, 1003 (C–O)	220 (300)

Примечание. а) Спектры ЯМР ^{13}C (δ , м. д., ($J_{\text{H-C}}$, Гц), соединение (I): –1.2 д (2В, J 141), –1.8 д (1В, J 113), –3.3 д (1В, J 153), –8.2 д (2В, J 156), –8.3 д (2В, J 151), –11.1 д, –11.5 д (6В, константу J не определяли из-за наложения сигналов), –12.4 д, –12.8 д (6В, константу J не определяли из-за наложения сигналов); соединение (V): –1.9 д (2В, J 149), –4.0 д (1В, J 162), –7.8 д (1В, J 168), –8.2 д (2В, J 148), –9.9 д (2В, J 173), –11.3 д (6В, J 198), –12.7 д (4В, J 177), –15.3 д (2В, J 181).

Оптимальными признаны стехиометрические соотношения реагентов – хлорангидрид : спирт : пиридин, 1 : 1 : 1 [для синтеза соединений (I–VII, X–XVI)] или хлорангидрид : диол : пиридин, 2 : 1 : 2 [для синтеза соединений (VIII, IX, XVII–XIX)] соответственно. Выходы *о*- и *м*-карборансодержащих двух- и трехъядерных сложных эфиров составляли 81–86%.

Состав и строение синтезированных эфиров (I–XIX) было подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле (Таблица 23), данными ПМР, ИК и УФ спектров (Таблица 24). Согласно данным ПМР спектроскопии, чистота полученных соединений

составляла $98 \pm 1\%$. Результаты элементного анализа и определения молекулярной массы всех синтезированных соединений отвечали вычисленным значениям.

Кроме того, были записаны спектры ЯМР ^{11}B соединений (I, V) на спектрометре AVANCE-500 (160.4 МГц) в растворе CDCl_3 , химические сдвиги определялись относительно внутреннего стандарта – BF_3OEt_2 , данные которых также подтвердили предложенную структуру синтезированных карборанов (Таблица 24). Структура эфира (V), содержащего *о*- и *м*-карборановые кластеры в одной молекуле (Рис. 20), подтверждалась присутствием в ЯМР ^{11}B спектре этого вещества сигнала в области δ_{B} -15.3 м. д., отсутствовавшего в спектре соединения (I), в молекулу которого входят только *о*-карборановые кластеры.

Исходные *о*- и *м*-карборан-*С*-карбоновые кислоты, *о*- и *м*-*С*-карборановые спирты и диолы получали по методикам работы [79].

***о*- и *м*-Карборансодержащие двух- и трехъядерные сложные эфиры (I-XIX).** 5 ммоль соответствующего *о*- или *м*-*С*-карборанового спирта растворяли в 50 мл абсолютного бензола. К полученному раствору добавляли 5 ммоль сухого пиридина и при охлаждении до 10°C и перемешивании путем встряхивания 5 ммоль хлорангидрида *о*- или *м*-карборан-*С*-карбоновых кислот (соединения I-VII, X-XVI). Для синтеза соединений (VIII, IX, XVII-XIX) использовали 2.5 ммоль *о*- или *м*-*С*-карборанового диола, 5 ммоль пиридина и 5 ммоль хлорангидрида *о*- или *м*-карборан-*С*-карбоновых кислот. Реакционную смесь герметично закрывали и оставляли на 2-3 сут при температуре $20\text{--}23^\circ\text{C}$. Осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат тщательно промывали водой и 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия, сушили хлоридом кальция. Растворитель удаляли в вакууме, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 100/160 мкм, элюент – гексан, и последующей низкотемпературной кристаллизацией из 96%-ного этанола.

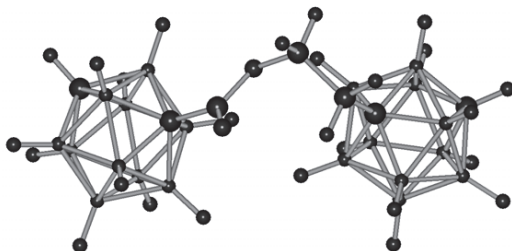


Рис. 21. DFT STO-3G модель соединения (XVI), полная энергия системы

$E = -572579.2$ кКал/моль; дипольный момент $D = 6.5$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 4.7. изложены в работе [92].

Глава 5. Сложные эфиры оксимов альдегидов и кетонов

Оксимы (или изонитрозосоединения) – органические соединения, включающие в себя одну или несколько изонитрозогрупп $RR^1C=NOH$. Обычно рассматриваются как производные альдегидов ($R^1 = H$) – альдоксимы и кетонов – кетоксимы. Для альдоксимов и оксимов несимметричных кетонов характерна *цис-транс*-изомерия по связи $C=N$.

Оксимы обычно легкоплавкие твердые вещества, в чистом виде – белого цвета. Плохо растворяются в воде, хорошо в органических растворителях. *Цис*- и *транс*-изомеры различаются по физическим свойствам (температура плавления, спектры), взаимопревращение стереоизомеров происходит при действии кислот или облучении светом.

Оксимы имеют низкие точки плавления и поэтому редко применяются для идентификации карбонильных соединений. Однако они являются важными исходными веществами для проведения перегруппировки Бекмана [206]. Оксимы представляют собой жидкие или кристаллические вещества, плавящиеся при низкой температуре; часто их можно перегонять. Низшие альдоксимы легко растворимы в воде; однако растворимость уменьшается при возрастании молекулярного веса. Формальдоксим H_2CNOH – жидкость, кипящая при $84^\circ C$; он крайне легко полимеризуется аналогично свободному альдегиду, давая тример, отвечающий, вероятно, циклической формуле, подобной триоксану.

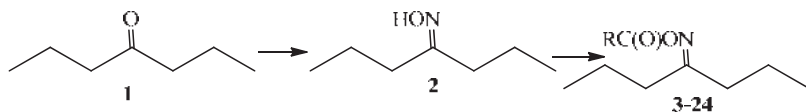
В ИК спектрах оксимов наблюдаются слабые полосы валентных колебаний связей $O-H$ при $3650-3500\text{ см}^{-1}$ и $C=N$ при $1690-1650\text{ см}^{-1}$; валентные колебания $N-O$ обуславливают сильную полосу поглощения при $960-930\text{ см}^{-1}$.

Некоторые оксимы (аллоксим, диэтиксим, дипироксим, изонитрозин) являются реактиваторами холинэстеразы и используются в качестве антидотов при отравлениях фосфорорганическими инсектицидами. Оксим циклогексанона является крупнотоннажным продуктом, используемым в производстве капролактама. Диметилглиоксим используется в аналитической химии для обнаружения и количественного определения никеля («реактив Чугаева»), никелевый комплекс этого вещества (диметилглиоксимат никеля) используется в качестве красного пигмента. Оксимы альдегидов и кетонов, как природного, так и синтетического происхождения способны легко образовывать сложные эфиры, что открывает широкие перспективы для их дальнейшей химической модификации [40, 86, 125, 157, 158, 161-163, 181, 183-186, 188, 189, 192, 276].

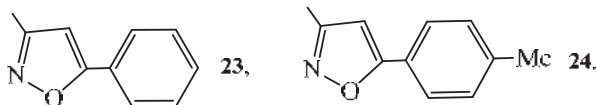
5.1. Синтез сложных эфиров оксима 4-гептанона

В работе [308] описано получение широкого гомологического ряда новых сложных эфиров на основе оксима 4-гептанона **2**, которые могут быть перспективными душистыми веществами. Сложные эфиры оксима 4-гептанона **3-24** синтезировали взаимодействием оксима 4-гептанона **2** с хлорангидридами алкил-, циклоалкил- и арилкарбоновых кислот в присутствии пиридина. Выходы сложных эфиров оксима 4-гептанона **3-24** составили 85-91%.

Строение синтезированных соединений **3-24** подтверждают данные элементного анализа, криоскопического определения молекулярной массы в бензоле, данные ИК- УФ- и ЯМР ^1H -спектров.



R = Me **3**, Et **4**, Pr **5**, *i*-Pr **6**, Bu **7**, *i*-Bu **8**, *t*-Bu **9**, C₅H₁₁ **10**, C₆H₁₃ **11**, C₇H₁₅ **12**, C₈H₁₇ **13**, C₉H₁₉ **14**, цикло-C₆H₁₁ **15**, 1-Ad **16**, C₆H₅ **17**, CHCl₂CCl=CH **18**, 4-C₆H₄CH(O) **19**, MeO **20**, EtO **21**, C₆H₅CH₂O **22**,



В ЯМР ^1H спектрах сложных эфиров оксима 4-гептанона **3-24** наблюдались следующие сигналы протонов, принадлежавших фрагменту 4-гептанона (δ , м.д.): 0.70-1.00 т (6H, 2Me), 1.20-1.75 м (4H, 2CH₂Me), 2.10-2.40 к [(4H, 2CH₂C(=N))]. В ЯМР ^1H спектрах соединений **3-24** присутствовали соответствующие сигналы, характеризующие сложноэфирные фрагменты.

Синтезированные соединения представляют интерес в качестве душистых веществ **3-22** и аналогов биологически активных соединений **23, 24** [309, 310].

Молекулярную массу (*M*) определяли методом криоскопии в бензоле. Физико-химические характеристики оксима 4-гептанона **2** (Т. кип. 196-197°C при 760 мм рт. ст., d_{20}^{20} 0.8924, n_D^{20} 1.4483), синтезированного взаимодействием 4-гептанона **1** с NH₂OH·HCl в присутствии NaHCO₃ в этаноле, соответствовали литературным данным [208].

Сложные эфиры оксима 4-гептанона 3-24. 0.01 Моль оксима 4-гептанона **2** растворяли в 50 мл абсолютного эфира. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Сушили CaCl₂. Растворитель удаляли при пониженном давлении (p = 20-35 мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – эфир : гексан (1:10).

4-Гептанон-О-ацетилоксим 3. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.8633, n_D^{20} 1.4432. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1766 (C=O), 1634 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: C 63.58; H 10.21; N 7.88. M 165.4. C₉H₁₇NO₂. Вычислено, %: C 63.13; H 10.01; N 8.18. M 171.2.

4-Гептанон-О-пропионилоксим 4. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.8211, n_D^{20} 1.4488. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1763 (C=O), 1634 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: C 65.06; H 10.59; N 7.22. M 178.6. C₁₀H₁₉NO₂. Вычислено, %: C 64.83; H 10.34; N 7.56. M 185.3.

4-Гептанон-О-бутирилоксим 5. Выход 85%, d_{20}^{20} 0.9301, n_D^{20} 1.4468. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1763 (C=O), 1634 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: C 66.72; H 10.84; N 6.85. M 184.0. C₁₁H₂₁NO₂. Вычислено, %: C 66.29; H 10.62; N 7.03. M 199.3.

4-Гептанон-О-изобутирилоксим 6. Выход 91%, d_{20}^{20} 0.9341, n_D^{20} 1.4422. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1763 (C=O), 1633 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: C 66.58; H 10.80; N 6.89. M 186.2. C₁₁H₂₁NO₂. Вычислено, %: C 66.29; H 10.62; N 7.03. M 199.3.

4-Гептанон-О-валерилоксим 7. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.8993, n_D^{20} 1.4480. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1763 (C=O), 1634 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: C 67.90; H 11.06; N 6.22. M 204.7. C₁₂H₂₃NO₂. Вычислено, %: C 67.57; H 10.87; N 6.57. M 213.3.

4-Гептанон-О-изовалерилоксим 8. Выход 91%, d_{20}^{20} 0.9591, n_D^{20} 1.4470. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1762 (C=O), 1635 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208

(4000). Найдено, %: C 67.85; H 10.99; N 6.28. *M* 206.1. $C_{12}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: C 67.57; H 10.87; N 6.57. *M* 213.3.

4-Гептанон-О-пивалоилоксим 9. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9516, n_D^{20} 1.4418. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1758 (C=O), 1632 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , nm (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: C 67.93; H 10.93; N 6.19. *M* 204.0. $C_{12}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: C 67.57; H 10.87; N 6.57. *M* 213.3.

4-Гептанон-О-капроилоксим 10. Выход 86%, d_{20}^{20} 0.8760, n_D^{20} 1.4498. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1763 (C=O), 1634 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , nm (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: C 68.94; H 11.19; N 5.80. *M* 218.6. $C_{13}H_{25}NO_2$. Вычислено, %: C 68.68; H 11.08; N 6.16. *M* 227.3.

4-Гептанон-О-энантоилоксим 11. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.9292, n_D^{20} 1.4500. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1763 (C=O), 1635 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , nm (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: C 69.96; H 11.45; N 5.54. *M* 230.9. $C_{14}H_{27}NO_2$. Вычислено, %: C 69.66; H 11.27; N 5.80. *M* 241.4.

4-Гептанон-О-каприлоилоксим 12. Выход 87%, d_{20}^{20} 0.9741, n_D^{20} 1.4482. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1763 (C=O), 1635 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , nm (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: C 70.83; H 11.58; N 5.04. *M* 249.6. $C_{15}H_{29}NO_2$. Вычислено, %: C 70.54; H 11.45; N 5.48. *M* 255.4.

4-Гептанон-О-пеларгонилоксим 13. Выход 89%, d_{20}^{20} 0.8818, n_D^{20} 1.4524. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1763 (C=O), 1635 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , nm (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: C 71.72; H 11.69; N 5.36. *M* 268.8. $C_{16}H_{31}NO_2$. Вычислено, %: C 71.33; H 11.60; N 5.20. *M* 269.4.

4-Гептанон-О-каприноилоксим 14. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.8884, n_D^{20} 1.4526. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1763 (C=O), 1635 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , nm (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: C 72.39; H 11.85; N 4.67. *M* 274.7. $C_{17}H_{33}NO_2$. Вычислено, %: C 72.03; H 11.73; N 4.94. *M* 283.5.

4-Гептанон-О-циклогексанметаноилоксим 15. Выход 87%, d_{20}^{20} 0.8457, n_D^{20} 1.4712. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1759 (C=O), 1633 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , nm (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: C 70.38; H 10.80; N 5.49. *M* 231.0. $C_{14}H_{25}NO_2$. Вычислено, %: C 70.25; H 10.53; N 5.85. *M* 239.4.

4-Гептанон-О-(1-адамантил)метаноилоксим 16. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0097, n_D^{20} 1.4982. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1759 (C=O), 1633 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , nm (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: C 74.46; H 10.24; N 4.37. *M* 288.1. $C_{18}H_{29}NO_2$. Вычислено, %: C 74.18; H 10.03; N 4.81. *M* 291.4.

4-Гептанон-О-бензоилоксим 17. Выход 86%, d_{20}^{20} 0.9556, n_D^{20} 1.5172. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1744 (C=O), 1633 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (23000), 226 (14000), 260 (12000). Найдено, %: C 72.32; H 8.43; N 5.84. M 222.6. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 72.07; H 8.21; N 6.00. M 233.3.

4-Гептанон-О-(3,4,4-трихлор-2-бутероил)оксим 18. Выход 85%, d_{20}^{20} 1.2879, n_D^{20} 1.5072. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1744 (C=O), 1630 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 231 (15000). Найдено, %: C 44.27; H 5.41; Cl 34.90; N 4.32. M 291.3. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 43.95; H 5.36; Cl 35.38; N 4.66. M 300.6.

4-Гептанон-О-(4-формилбензоил)оксим 19. Выход 87%, Т. пл. 21-22°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1746, 1707 (C=O), 1632 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (10000), 243 (8000), 278 (6000). Найдено, %: C 69.19; H 7.48; N 5.04. M 253.2. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 68.94; H 7.33; N 5.36. M 261.3.

4-Гептанон-О-(метилкарбонат)оксим 20. Выход 87%, d_{20}^{20} 0.9991, n_D^{20} 1.4425. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1778 (C=O), 1638 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: C 58.25; H 9.38; N 7.06. M 180.2. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 57.73; H 9.15; N 7.48. M 187.2.

4-Гептанон-О-(этилкарбонат)оксим 21. Выход 85%, d_{20}^{20} 0.9719, n_D^{20} 1.4416. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1774 (C=O), 1638 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: C 60.01; H 9.72; N 6.54. M 192.4. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 59.68; H 9.52; N 6.96. M 201.3.

4-Гептанон-О-(бензилкарбонат)оксим 22. Выход 86%, d_{20}^{20} 1.0523, n_D^{20} 1.4970. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1774 (C=O), 1639 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 211 (10000). Найдено, %: C 68.85; H 8.36; N 4.93. M 255.7. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 68.42; H 8.04; N 5.32. M 263.3.

4-Гептанон-О-(5-фенилизаксозол-3-ил)метаноилоксим 23. Выход 85%, Т. пл. 67-68°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1756 (C=O), 1634 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (19000), 272 (13000). Найдено, %: C 68.21; H 6.88; N 8.90. M 291.6. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 67.98; H 6.71; N 9.33. M 300.3.

4-Гептанон-О-[5-(*n*-толил)изаксозол-3-ил]метаноилоксим 24. Выход 84%, Т. пл. 71-72°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1753 (C=O), 1635 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (20000), 275 (15000). Найдено, %: C 69.10; H 7.16; N 8.54. M 303.8. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.77; H 7.05; N 8.91. M 314.4.

Более подробно материалы подглавы 5.1. изложены в работах [308, 311].

5.2. Синтез сложных эфиров оксима 2-октанона

2-Октанон **1** содержится в рутовом эфирном масле, присутствует в плодах банана, является душистым веществом, обладает цветочно-травянистым запахом с нотой резеды и тмина [6]. В промышленности 2-октанон **1** получают окислением октена-1; мировой объем производства 2-октанона **1** составляет более 10000 т в год. В основном 2-октанон **1** используется как растворитель. В небольших количествах он применяется для производства парфюмерных композиций и отдушек, искусственных эфирных масел и ароматизаторов [312].

В работе [313] описано получение широкого гомологического ряда сложных эфиров – производных оксима 2-октанон **2**, которые могут служить перспективными душистыми веществами (Таблица 25).

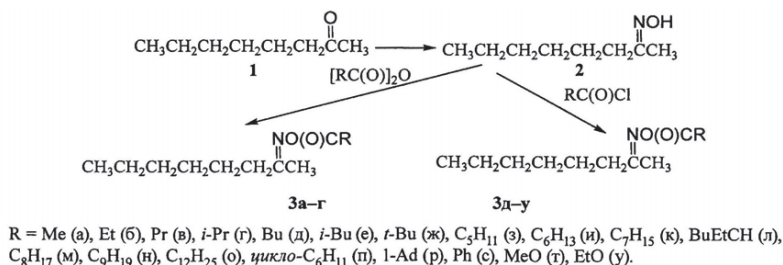


Таблица 25. Данные органолептической оценки соединений **2**, **3а-у**.

Соединение	Запах
2	Травянистый, пряный, анисовый. Ноты почек черной смородины, тмина и кумина
3а	Легкий, свежий, озоново-фруктовый. Арбузная нота с металлическим оттенком
3б	Свежий, фруктовый. Мягкая нота морских водорослей
3в	Фруктовый, яблочная нота с оттенком кислых ягод
3г	Фруктово-ягодный со сливочным оттенком
3д	Ягодно-фруктовый, нота сладкой калины
3е	Ягодный, нота сахарной клюквы
3ж	Фруктово-травяной. Нота пряных трав – кориандра, тмина, эстрагона. Легкий металлический оттенок
3з	Ягодный. Нота кислых ягод – клюквы и калины. Медовый оттенок
3и	Пряных трав - кумина, базилика, эстрагона со сливочной нотой
3к	Кислый, ягодный с древесной нотой. Ноты клюквы, смородины и пряного дерева. Оттенок гвоздики и гваякового дерева
3л	Кондитерский, хлебный. Сливочная нота с легким дрожжевым оттенком
3м	Ягодный с озоновой нотой. Нота клюквы со сливочным оттенком
3н	Хлебно-сливочный, нота топленого молока, молочной пенки
3о	Очень слабый. Сливочно-молочная нота
3п	Пряных трав с древесным оттенком и нотой сухофруктов
3р	Очень слабый. Оттенок сухофруктов с нотой малины
3с	Озоново-древесный. Выраженная металлическая нота
3т	Озоновый, морской. Модная нота «кислорода» с металлическим оттенком
3у	Озоново-фруктовый. Нота груши со сливочным оттенком

Сложные эфиры оксима 2-октанона **3а-у** синтезировали взаимодействием оксима 2-октанона **2** с ангидридами алкилкарбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты (эфиры **3а-г**) или с хлорангидридами алкил-, циклоалкил- и аралкилкарбоновых кислот в присутствии пиридина (эфиры **3д-у**). Выходы сложных эфиров оксима 2-октанона **3а-у** составили 86-92%.

Строение синтезированных соединений **3а-у** было подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле, данными ИК, УФ и ПМР спектров.

В ПМР спектрах сложных эфиров оксима 2-октанона **3а-у** наблюдались следующие сигналы протонов, принадлежащих фрагменту оксима 2-октанона (δ , м. д.): 0.70-1.05 (т, 3H, Me), 1.05-1.75 [м, 8H, (CH₂)₄], 2.04-2.10 (с, 3H, Me), 2.15-2.57 (т, 2H, CH₂). В ПМР спектрах соединений **3а-у** присутствовали соответствующие сигналы, характеризующие сложноэфирные фрагменты.

Органолептическая оценка ароматов соединений **2**, **3а-у** была 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 10%-ных спиртовых растворов (в 96%-ном пищевом этаноле марки «Люкс») чистых продуктов **2**, **3а-у** приведены в (Таблице 25).

Из результатов, приведенных в (Таблице 25), следует, что с увеличением алкильного заместителя в соединениях **3а-м**, наблюдается изменение запаха от озонового к ягодно-фруктовым оттенкам с усилением древесно-сливочных нот. Введение разветвленных алкильных заместителей в соединениях **3д-ж** усиливает ягодную ноту, которая затем модифицируется в травяную с прямым оттенком. Увеличение алкильного неразветвленного заместителя в соединениях **3м-о** позволяет наблюдать появление интенсивного молочно-сливочного аромата, а затем ослабление интенсивности запаха. Введение объемных циклических заместителей в соединениях **3п-с** приводит к ослаблению аромата, но присутствие фенильного заместителя в соединении **3с** вызывает появление озоново-древесного запаха. Введение алкоксизаместителей в соединениях **3т-у** вызывает появление ярких и модных озоновых ароматов с интересными оттенками. Синтезированные соединения являются перспективными для создания устойчивых сливочно-

ягодных ароматов. Особенно перспективными являются соединения **3л** и **3н** для создания термоустойчивых молочно-сливочных ароматов для пищевой промышленности, а соединение **3г** – при создании парфюмерных композиций и отдушек, поскольку озоново-морские ароматы востребованы на рынке высшей парфюмерии и косметики.

Физико-химические характеристики оксима 2-октанона **2**, синтезированного по стандартной методике (взаимодействием 2-октанона **1** с $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в присутствии NaHCO_3 в этаноле), соответствовали литературным данным [208].

Сложные эфиры оксима 2-октанона 3а-г. 0.01 моль оксима 2-октанона **2** и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты растворяли в 30 мл абсолютного эфира. К полученному раствору добавляли одну каплю 47%-ной HClO_4 . Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 20\text{--}35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – эфир : гексан (1:10).

2-Октанон-О-ацетилоксим 3а. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.6831, n_D^{20} 1.4468. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1767 ($\text{C}=\text{O}$), 1642 ($\text{C}=\text{N}$). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: С 65.14; Н 10.55; N 7.18. M 179.1. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 64.83; Н 10.34; N 7.56. M 185.3.

2-Октанон-О-пропионилоксим 3б. Выход 86%, d_{20}^{20} 0.8488, n_D^{20} 1.4482. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1764 ($\text{C}=\text{O}$), 1642 ($\text{C}=\text{N}$). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: С 66.53; Н 10.94; N 6.78. M 190.3. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 66.29; Н 10.62; N 7.03. M 199.3.

2-Октанон-О-бутирилоксим 3в. Выход 89%, d_{20}^{20} 0.9055, n_D^{20} 1.4485. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1762 ($\text{C}=\text{O}$), 1642 ($\text{C}=\text{N}$). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: С 65.98; Н 11.05; N 6.20. M 204.9. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 67.57; Н 10.87; N 6.57. M 213.3.

2-Октанон-О-изобутирилоксим 3г. Выход 91%, d_{20}^{20} 0.8369, n_D^{20} 1.4480. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1763 ($\text{C}=\text{O}$), 1644 ($\text{C}=\text{N}$). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: С 65.73; Н 10.96; N 6.49. M 203.2. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 67.57; Н 10.87; N 6.57. M 213.3.

Сложные эфиры оксима 2-октанона 3д-у. 0.01 Моль оксима 2-октанона 2 растворяли в 50 мл абсолютного эфира. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 20\text{--}35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – эфир : гексан (1:10).

2-Октанон-О-валероилоксим 3д. Выход 92%, d_{20}^{20} 0.7547, n_D^{20} 1.4495. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1763 (C=O), 1642 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: С 68.90; Н 11.25; N 5.87. M 221.4. $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 68.68; Н 11.08; N 6.16. M 227.3. Рис. 22.

2-Октанон-О-изовалероилоксим 3е. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9622, n_D^{20} 1.4480. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1762 (C=O), 1642 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: С 69.07; Н 11.16; N 5.94. M 222.3. $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 68.68; Н 11.08; N 6.16. M 227.3.

2-Октанон-О-пивалоилоксим 3ж. Выход 91%, d_{20}^{20} 0.8883, n_D^{20} 1.4462. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1757 (C=O), 1641 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: С 69.14; Н 11.18; N 5.90. M 220.8. $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 68.68; Н 11.08; N 6.16. M 227.3.

2-Октанон-О-капроилоксим 3з. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9604, n_D^{20} 1.4484. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1763 (C=O), 1642 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: С 69.93; Н 11.45; N 5.38. M 235.2. $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 69.66; Н 11.27; N 5.80. M 241.4.

2-Октанон-О-энантоилоксим 3и. Выход 86%, d_{20}^{20} 1.0475, n_D^{20} 1.4512. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1763 (C=O), 1642 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208 (4000). Найдено, %: С 70.78; Н 11.69; N 5.09. M 247.5. $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 70.54; Н 11.45; N 5.48. M 255.4.

2-Октанон-О-каприлоилоксим 3к. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.6945, n_D^{20} 1.4517. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1763 (C=O), 1643 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 208

(4000). Найдено, %: С 71.71; Н 11.84; N 5.19. *M* 258.0. $C_{16}H_{31}NO_2$. Вычислено, %: С 71.33; Н 11.60; N 5.20. *M* 269.4.

2-Октанон-О-(2-этилкапроноил)оксим 3л. Выход 87%, d_{20}^{20} 0.6908, n_D^{20} 1.4514. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1762 (C=O), 1642 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , нм (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: С 71.56; Н 11.65; N 4.84. *M* 262.3. $C_{16}H_{31}NO_2$. Вычислено, %: С 71.33; Н 11.60; N 5.20. *M* 269.4.

2-Октанон-О-пеларгонилоксим 3м. Выход 86%, d_{20}^{20} 0.7736, n_D^{20} 1.4484. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1762 (C=O), 1642 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , нм (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: С 72.38; Н 11.96; N 4.61. *M* 274.4. $C_{17}H_{33}NO_2$. Вычислено, %: С 72.03; Н 11.73; N 4.94. *M* 283.5.

2-Октанон-О-каприноилоксим 3н. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0242, n_D^{20} 1.4530. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1764 (C=O), 1643 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , нм (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: С 72.99; Н 12.13; N 4.40. *M* 288.0. $C_{18}H_{35}NO_2$. Вычислено, %: С 72.68; Н 11.86; N 4.71. *M* 297.5.

2-Октанон-О-тридеcanoилоксим 3о. Выход 86%, d_{20}^{20} 0.8431, n_D^{20} 1.4568. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1764 (C=O), 1643 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , нм (ϵ)]: 207 (4000). Найдено, %: С 74.62; Н 12.34; N 3.72. *M* 321.7. $C_{21}H_{41}NO_2$. Вычислено, %: С 74.28; Н 12.17; N 4.13. *M* 339.6.

2-Октанон-О-циклогексанметаноилоксим 3п. Выход 87%, d_{20}^{20} 0.8927, n_D^{20} 1.4690. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1759 (C=O), 1642 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , нм (ϵ)]: 208 (4000). Найдено, %: С 71.57; Н 10.78; N 5.18. *M* 321.7. $C_{15}H_{27}NO_2$. Вычислено, %: С 71.10; Н 10.74; N 5.53. *M* 253.4.

2-Октанон-О-(1-адамантил)метаноилоксим 3р. Выход 91%, d_{20}^{20} 0.9912, n_D^{20} 1.4985. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1752 (C=O), 1641 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , нм (ϵ)]: 208 (5000). Найдено, %: С 75.06; Н 10.37; N 4.12. *M* 300.2. $C_{19}H_{31}NO_2$. Вычислено, %: С 74.71; Н 10.23; N 4.59. *M* 305.5.

2-Октанон-О-бензоилоксим 3с. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.1512, n_D^{20} 1.5118. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1745 (C=O), 1641 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , нм (ϵ)]: 207 (23000), 226 (15000), 260 (12000). Найдено, %: С 73.22; Н 8.79; N 5.19. *M* 241.6. $C_{15}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: С 72.84; Н 8.56; N 5.66. *M* 247.3. Рис. 23.

2-Октанон-О-(метилкарбонат)оксим 3т. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0659, n_D^{20} 1.4463. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1778 (C=O), 1645 (C=N). УФ-спектр [λ_{max} , нм (ϵ)]: 208 (5000). Найдено, %: С 59.84; Н 9.66; N 6.71. *M* 196.3. $C_{10}H_{19}NO_3$. Вычислено, %: С 59.68; Н 9.52; N 6.96. *M* 201.3.

2-Октанон-*O*-(этилкарбонат)оксим 3у. Выход 87%, d_{20}^{20} 0.9420, n_D^{20} 1.4454. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1775 (C=O), 1645 (C=N). УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ)]: 208 (5000). Найдено, %: C 61.43; H 9.60; N 6.21. M 208.9. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 61.37; H 9.83; N 6.51. M 215.3. Рис. 24.

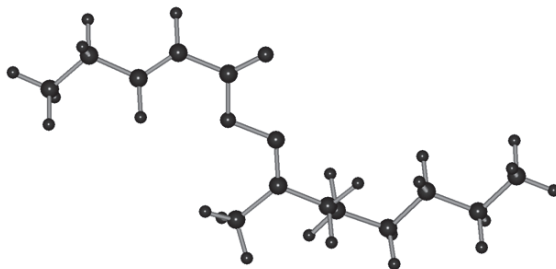


Рис. 22. МПДП ПМЗ модель соединения **3д**, теплота образования $H_f = -61.3$ кКал/моль; дипольный момент $D = 4.0$ Дб.

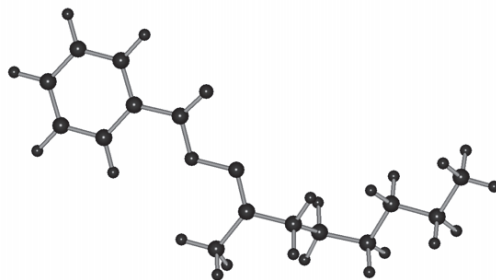


Рис. 23. МПДП ПМЗ модель соединения **3с**, теплота образования $H_f = -37.2$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.5$ Дб.

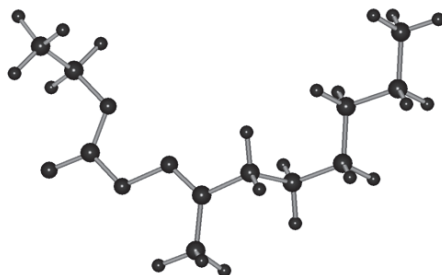


Рис. 24. МПДП ПМЗ модель соединения **3у**, теплота образования $H_f = -117.8$ кКал/моль; дипольный момент $D = 2.8$ Дб.

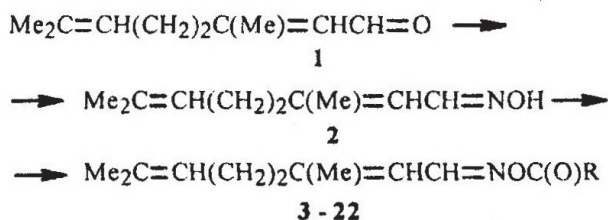
Более подробно материалы подглавы 5.2. изложены в работе [313].

5.3. Синтез сложных эфиров оксима цитраля

Цитраль (3,7-диметил-2,6-октадиеналь) **1**, содержащийся в лимонграссовом, кубебовом, цитрусовых и других эфирных маслах, представляет собой смесь 2-(*E*- и *Z*)-изомеров, присутствующих в соотношении 7 : 3. Этот ненасыщенный альдегид **1** обладает сильным лимонным запахом и широко применяется во многих парфюмерных композициях [6].

В работе [152] описано получение сложных эфиров оксима цитраля **3-22**, которые получали взаимодействием оксима цитраля **2** с ангидридами алкилкарбоновых кислот или с хлорангидридами алкил- и аралкилкарбоновых кислот в присутствии пиридина. Синтез проводился при 20-23°C в течение 24-36 ч при простом смешении соответствующих реагентов и протекал без применения интенсивного охлаждения и длительного перемешивания. Сложные эфиры оксима цитраля **3-22** получали с выходом 74-88%.

Сложные эфиры оксима цитраля **3-22** представляют собой бесцветные или слабо окрашенные жидкости **3-17**, **19-22** или кристаллическое вещество **18** (кристаллизующееся из гексана). Сложные эфиры оксима цитраля **3-22** не нуждались в дополнительной очистке, не содержали примесей исходных соединений, бензола или пиридина, они пригодны для непосредственного применения в парфюмерной, пищевой, винодельческой и ликеро-водочной промышленности [174, 175, 314].



R = Me (**3**), Et (**4**), Pr (**5**), CHMe₂ (**6**), CH₂CHMe₂ (**7**), (CH₂)₄Me (**8**), (CH₂)₅Me (**9**), (CH₂)₆Me (**10**), (CH₂)₇Me (**11**), (CH₂)₁₁Me (**12**), (CH₂)₁₆Me (**13**), C₆H₁₁-цикло (**14**), C₆H₅ (**15**), (CH₂)₂C₆H₅ (**16**), CH=CHC₆H₅-цис (**17**), C(C≡N)=CHC₆H₅ (**18**), C₆H₄NO₂-3 (**19**), OMe (**20**), OEt (**21**), (CH₂)₂C(O)OMe (**22**).

Таблица 26.

Данные органолептической оценки запаха оксима цитраля 2
и сложных эфиров оксима цитраля 3-17, 20-22.

№	Запах
2	Цитрусово-древесный с оттенком сухофруктов
3	Сладкий лимонный, с нотой грейпфрута
4	Сладкий лимонный, с нотой аниса и спелых яблок
5	Цитрусовый, с нотой ягод калины
6	Цитрусовый, с нотой кожуры абрикоса
7	Цитрусово-травяной с нотой ананаса
8	Цитрусовый, с нотой кожуры сливы
9	Цитрусовый, с нотой древесной коры
10	Цитрусовый, озоновый со смолистой нотой
11	Цитрусовый, сливовый с травяной нотой эстрагона
12	Цитрусовый, маслянистый с нотой плодов груши
13	Цитрусовый, горьковатый с ягодной нотой
14	Цитрусовый с ярким яблочным оттенком
15	Лимонный, одеколонный с нотой озона
16	Лимонный, с нотой лекарственных трав
17	Лимонный, с травяной нотой кориандра
20	Зеленого лимона с ягодной нотой клюквы
21	Зеленого лимона с ягодной черничной нотой
22	Зеленого лимона с травяной полынной нотой

Чистота сложных эфиров оксима цитраля 3-22, по данным ПМР спектроскопии, составляла 96-98%. Полученные сложные эфиры 3-22 хорошо хранятся при температуре ниже +5°C, защищенные от воздействия кислорода воздуха и света. Для предотвращения полимеризации, соединения 3-22 стабилизировали добавлением 0.5 масс. % гидрохинона.

Строение и состав сложных эфиров оксима цитраля 3-22 подтверждали данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле, данными ИК и ПМР спектров. Результаты анализа и определения молекулярной массы всех синтезированных соединений отвечали вычисленным значениям.

В ИК спектрах сложных эфиров оксима цитраля 3-22 (записанных на ИК Фурье-спектрофотометре Protégé-460 фирмы «Nicolet» в тонком слое или в таблетках с KBr) присутствовали полосы поглощения (CH_{Alk}) в области 3000-2800, ($=\text{CH}$) – 3050-3020, (C=O) – 1700-1740, (C=C) – 1670-1665, (C=N) – 1645-

1635, (CH₂) – 1667-1663, (C-O) – 1250-1180 см⁻¹. В ИК спектрах сложных эфиров ароматических карбоновых кислот **15-19** присутствовали полосы поглощения (CH_{Ar}) в области 3100-3000 и 707-690, (Ar) – 1600-1595, 1455-1450, 1380-1370 и 1315-1313 см⁻¹. В ИК спектре нитрила **18** наличие группы (C≡N) подтверждалось присутствием полосы поглощения при 2219 см⁻¹, в ИК спектре *m*-нитробензоата **19** – группа (NO₂) появлялась в виде двух характеристических полос поглощения при 1535 и 1350 см⁻¹ [234, 235].

В ПМР спектрах сложных эфиров оксима цитраля **3-22** (записанных на спектрометре BS-587A, Tesla, 100 МГц для 5%-ных растворов в CDCl₃, химические сдвиги определяли относительно внутреннего стандарта - тетраметилсилана) можно идентифицировать сигналы протонов фрагмента (Me₂C=C), проявлявшихся в виде двух уширенных синглетов в области 1.60±0.05 и 1.66±0.04, (MeC=C) – уширенного синглета в области 2.05±0.05, (HC=C) – синглета в области 4.90-6.40 м. д. Сигналы ароматических протонов сложных эфиров **15-19** проявлялись в виде мультиплета при 7.10-9.00 м. д. В ПМР спектрах сложных эфиров оксима цитраля **3-22** присутствовали соответствующие сигналы, подтверждающие присутствие соответствующих сложноэфирных фрагментов [235].

Органолептическая оценка ароматов соединений **3-17, 20-22** была 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 10%-ных спиртовых растворов (в 96%-ном пищевом этаноле марки «Люкс») чистых продуктов **3-17, 20-22** приведены в (Таблице 26). Эфиры **18, 19** из-за их низкой летучести, обусловленной высокими значениями их молекулярной массы и низкими значениями упругости их паров, запахом не обладали.

Как видно из данных (Таблицы 26), практически все полученные эфиры имеют разнообразный цитрусовый аромат с различными оттенками фруктов, ягод или пряных трав. Это позволяет использовать их для рецептурирования пищевых ароматизаторов и отдушек фруктово-ягодной группы [174, 175, 314]. Интересен эфир **15**, обладающий ярким свежим озоново-одеколонным ароматом, что делает его перспективным для использования в парфюмерии.

Свойства оксима цитраля **2** соответствовали литературным данным [208].

Сложные эфиры оксима цитраля 3-6. Смешивали 0.01 моль оксима цитраля **2** и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты. Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали гексаном. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Сушили CaCl₂. Растворитель удаляли при пониженном давлении (p = 10-15 мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку эфиров **3-6** проводили методом колоночной хроматографии на Al₂O₃ (II степень активности по Брокману, нейтральный), элюент – смесь бензола с гексаном.

N-Ацетилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 3. Выход 86%, d_{20}^{20} 1.0589, n_D^{20} 1.4968. C₁₂H₁₉NO₂.

N-Пропиоилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 4. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9758, n_D^{20} 1.4920. C₁₃H₂₁NO₂.

N-Бутилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 5. Выход 83%, d_{20}^{20} 0.9859, n_D^{20} 1.4794. C₁₄H₂₃NO₂.

N-изо-Бутилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 6. Выход 85%, d_{20}^{20} 1.0035, n_D^{20} 1.4750. C₁₄H₂₃NO₂.

Сложные эфиры оксима цитраля 7-22. 0.01 Моль оксима цитраля **2** растворяли в 0.011 моль абсолютного пиридина, к полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.011 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали гексаном (**7-14**, **20-22**) или бензолом (**15-19**). Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Сушили CaCl₂. Растворитель удаляли при пониженном давлении (p = 10-15 мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Продукты сушили в вакууме (p = 2·10⁻² мм рт. ст.). Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии проводили методом колоночной хроматографии на Al₂O₃ (II степень активности по Брокману, нейтральный), элюент – смесь бензола с гексаном.

N-изо-Валериоилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 7. Выход 92%, d_{20}^{20} 0.9785, n_D^{20} 1.4876. C₁₅H₂₅NO₂.

N-Капроилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 8. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.8114, n_D^{20} 1.4798. C₁₆H₂₇NO₂.

***N*-Энантоилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 9.** Выход 93%, d_{20}^{20} 0.8901, n_D^{20} 1.4808. $C_{17}H_{29}NO_2$.

***N*-Каприлоилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 10.** Выход 84%, d_{20}^{20} 0.9974, n_D^{20} 1.4839. $C_{18}H_{31}NO_2$.

***N*-Пеларгонилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 11.** Выход 85%, d_{20}^{20} 0.9785, n_D^{20} 1.4842. $C_{19}H_{33}NO_2$.

***N*-Тридеcanoилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 12.** Выход 86%, d_{20}^{20} 0.9130, n_D^{20} 1.4798. $C_{23}H_{41}NO_2$.

***N*-Стеароилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 13.** Выход 85%, d_{20}^{20} 1.0580, n_D^{20} 1.4798. $C_{28}H_{51}NO_2$.

***N*-Циклогексилметаноилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 14.** Выход 80%, d_{20}^{20} 1.0501, n_D^{20} 1.5025. $C_{17}H_{27}NO_2$.

***N*-Бензоилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 15.** Выход 84%, d_{20}^{20} 1.0224, n_D^{20} 1.5208. $C_{17}H_{21}NO_2$.

***N*-(3-Фенилпропионилоксиимино)-3,7-диметил-2,6-октадиен 16.** Выход 87%, d_{20}^{20} 0.9530, n_D^{20} 1.5268. $C_{19}H_{25}NO_2$.

***N-trans*-Циннамоилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 17.** Выход 81%, d_{20}^{20} 1.0752, n_D^{20} 1.5724. $C_{19}H_{23}NO_2$.

***N-trans*-2-Цианоциннамоилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 18.** Выход 80%, т. пл. 38-39°C. $C_{20}H_{22}N_2O_2$.

***N*-3-Нитробензоилоксиимино-3,7-диметил-2,6-октадиен 19.** Выход 83%, d_{20}^{20} 1.1376, n_D^{20} 1.5424. $C_{17}H_{22}N_2O_4$.

***N*-3,7-Диметил-2,6-октадиениминометилкарбонат 20.** Выход 82%, d_{20}^{20} 0.9310, n_D^{20} 1.4856. $C_{12}H_{19}NO_3$.

***N*-3,7-Диметил-2,6-октадиениминоэтилкарбонат 21.** Выход 84%, d_{20}^{20} 0.9836, n_D^{20} 1.4860. $C_{13}H_{21}NO_3$.

***N*-3,7-Диметил-2,6-октадиениминометилсукцинат 22.** Выход 86%, d_{20}^{20} 0.8945, n_D^{20} 1.4848. $C_{15}H_{23}NO_4$. Рис. 25.

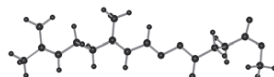


Рис. 25. МПДП ПМЗ модель соединения **22** (*E,E*-изомер),

теплота образования $H_f = -121.1$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.3$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 5.3. изложены в работах [152, 153].

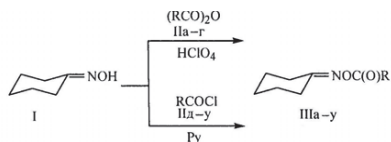
5.4. Синтез сложных эфиров оксима циклогексанона

В работе [155] описано получение сложных эфиров оксима циклогексанона (IIIa-y). Оксим циклогексанона (I) – доступный и относительно дешевый реагент, широко применяемый в промышленности для разделения и концентрирования химических элементов [249, 315].

Можно было ожидать, что сложные эфиры, полученные на основе оксима циклогексанона (I), также будут обладать привлекательными ароматами, аналогично сложным эфирам оксима ментона, имеющими перспективные для использования в парфюмерии травяные и фруктово-ягодные оттенки [149]. Сравнение запахов аналогичных сложных эфиров, полученных на основе оксимов циклогексанона и ментона (2-изопропил-5-метилциклогексанона) [149], позволило бы оценить вклад заместителей циклогексанового кольца, оказываемый на характер и направление изменения ароматов [149, 155].

Сложные эфиры оксима циклогексанона (IIIa-y) получали взаимодействием оксима циклогексанона (I) с ангидридами алкилкарбоновых кислот (IIa-г) в гексане в присутствии каталитических количеств 57%-ной HClO_4 или с хлорангидридами алкил- или арилкарбоновых кислот (IIд-у) в гексане в присутствии пиридина. Синтез проводили при 20-23°C в течение 24-48 ч путем простого смешения соответствующих реагентов, взятых в стехиометрических соотношениях. Реакция протекала без применения интенсивного охлаждения и длительного перемешивания. Сложные эфиры оксима циклогексанона (IIIa-y) были получены с препаративными выходами 87-92%.

Спектры ИК, УФ и ПМР сложных эфиров оксима циклогексанона (IIIa-y) подтверждают их строение. В ИК спектрах соединений (IIIa-y) присутствуют полосы поглощения в области 3000-2800 (CH_{Alk}), 1765-1740 (C=O), 1642-1638 (C=N), 1470-1450 (CH_2), 1200-1050 (C-O) cm^{-1} . В ИК спектрах ароматических сложных эфиров (IIIо-с) присутствуют полосы поглощения в области 3100-3000 и 900-680 (CH_{Ar}), 1600-1320 (Ar) cm^{-1} ; в ИК спектре соединения (IIIс) – полоса поглощения C=C при 1631 cm^{-1} .



R = Me (a), Et (б), Pr (в), Me_2CH (г), Bu (д), Me_2CHCH_2 (е), $\text{Me}(\text{CH}_2)_4$ (ж), $\text{Me}(\text{CH}_2)_5$ (з), $\text{Me}(\text{CH}_2)_6$ (и), $\text{Me}(\text{CH}_2)_7$ (к), $\text{Me}(\text{CH}_2)_8$ (л), $\text{Me}(\text{CH}_2)_{11}$ (м), *цикло*- C_6H_{11} (н), C_6H_5 (о), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$ (п), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{MeCH}_2)$ (р), *транс*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CH}$ (с), MeO (r), EtO (y).

В УФ спектрах сложных эфиров оксима циклогексанона (IIIa-н, т, у) имеются максимумы поглощения при 208 (ϵ 8000); (IIIo) – 208 (ϵ 23000), 225 (ϵ 14000), 260 (ϵ 12000); (IIIп, р) – 209 (ϵ 15000); (IIIс) – 208 (ϵ 30000), 223 (ϵ 23000), 274 (ϵ 20000), 290 нм (ϵ 4000).

В ПМР спектрах сложных эфиров оксима циклогексанона (IIIa-у) сигналы циклогексановых протонов проявляются в диапазоне 1.55-2.85 м. д., в соединении (IIIa) протоны группы MeCO_2 проявляются в виде синглета в области 2.12 м. д., в метилкарбонате (IIIт) протоны MeO – в виде синглета при 3.85 м. д.; группы EtCO_2 и EtO соединений (IIIб, у) проявляются в виде триплетов в области 1.15-1.23 м. д. (Me) и квартетов в области 2.30-2.42 м. д. (CH_2); группа Me_2C соединения (IIIд) проявляются в виде дублета при 1.22 м. д., ароматические протоны соединений (IIIo-с) – в диапазоне 7.00-8.30 м. д.

Органолептическая оценка оксима циклогексанона (I) и синтезированных сложных эфиров оксима циклогексанона (IIIa-у) была 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. В результате среднестатистических данных дегустации 10%-ных спиртовых растворов (в 96%-ном пищевом этаноле марки «Люкс») чистых продуктов соединений (I, IIIa-у), запахов или ароматов выявлено не было.

Использовали 97%-ный оксим циклогексанона (I) квалификации «ч.», т. пл. 89-91°C [208]. Молекулярную массу соединений (IIIa-у) определяли методом криоскопии в бензоле [207].

Сложные эфиры оксима циклогексанона (IIIa-г). 0.01 Моль оксима циклогексанона (I) и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты (IIa-г) растворяли в 30 мл гексана. К полученному раствору добавляли одну каплю 47%-ной HClO_4 . Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали гексаном. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 30\text{-}45$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C.

Циклогексанон-О-ацетилоксим (IIIa). Выход 87%, d_{20}^{20} 0.9870, n_D^{20} 1.4835. Найдено, %: C 62.24; H 8.51; N 8.76. M 144.7. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 61.91; H 8.44; N 9.03. M 155.2.

Циклогексанон-*O*-пропионилоксим (IIIб). Выход 88%, d_{20}^{20} 0.9856, n_D^{20} 1.4825. Найдено, %: С 64.07; Н 9.10; N 8.09. M 157.9. $C_9H_{15}NO_2$. Вычислено, %: С 63.88; Н 8.93; N 8.28. M 169.2.

Циклогексанон-*O*-бутирилоксим (IIIв). Выход 89%, d_{20}^{20} 0.9833, n_D^{20} 1.4800. Найдено, %: С 65.83; Н 9.52; N 7.41. M 171.3. $C_{10}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: С 65.54; Н 9.35; N 7.64. M 183.2.

Циклогексанон-*O*-изобутирилоксим (IIIг). Выход 88%, d_{20}^{20} 0.9521, n_D^{20} 1.4775. Найдено, %: С 65.72; Н 9.39; N 7.35. M 176.4. $C_{10}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: С 65.54; Н 9.35; N 7.64. M 183.2.

Сложные эфиры оксима циклогексанона (IIIд-у). 0.01 Моль оксима циклогексанона (I) растворяли в 50 мл гексана. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты (IIIд-у). Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали гексаном. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором $NaHCO_3$. Сушили $CaCl_2$. Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 30-45$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C.

Циклогексанон-*O*-пентаноилоксим (IIIд). Выход 91%, d_{20}^{20} 0.9688, n_D^{20} 1.4745. Найдено, %: С 67.20; Н 9.86; N 6.90. M 190.0. $C_{11}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: С 66.97; Н 9.71; N 7.10. M 197.3.

Циклогексанон-*O*-(3-метилбутаноил)оксим (IIIе). Выход 89%, d_{20}^{20} 0.9389, n_D^{20} 1.4765. Найдено, %: С 67.14; Н 9.84; N 6.85. M 188.3. $C_{11}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: С 66.97; Н 9.71; N 7.10. M 197.3.

Циклогексанон-*O*-гексаноилоксим (IIIж). Выход 89%, d_{20}^{20} 0.9556, n_D^{20} 1.4765. Найдено, %: С 68.36; Н 10.15; N 6.42. M 204.5. $C_{12}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: С 68.21; Н 10.02; N 6.63. M 211.3.

Циклогексанон-*O*-гептаноилоксим (IIIз). Выход 87%, d_{20}^{20} 0.9213, n_D^{20} 1.4765. Найдено, %: С 69.55; Н 10.31; N 5.97. M 214.8. $C_{13}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: С 69.30; Н 10.29; N 6.22. M 225.3.

Циклогексанон-*O*-октаноилоксим (IIIи). Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9599, n_D^{20} 1.4770. Найдено, %: С 70.43; Н 10.65; N 5.70. M 222.8. $C_{14}H_{25}NO_2$. Вычислено, %: С 70.25; Н 10.53; N 5.85. M 239.4.

Циклогексанон-О-нонанилоксим (Шк). Выход 92%, d_{20}^{20} 1.0158, n_D^{20} 1.4750. Найдено, %: С 71.38; Н 10.96; N 5.22. M 239.0. $C_{15}H_{27}NO_2$. Вычислено, %: С 71.10; Н 10.74; N 5.53. M 253.4.

Циклогексанон-О-деканилоксим (Шл). Выход 89%, т. пл. 24-25°C. Найдено, %: С 72.03; Н 11.05; N 5.02. M 258.4. $C_{16}H_{29}NO_2$. Вычислено, %: С 71.87; Н 10.93; N 5.24. M 267.4.

Циклогексанон-О-тридеканилоксим (Шм). Выход 90%, т. пл. 35-36°C. Найдено, %: С 73.91; Н 11.45; N 4.23. M 295.6. $C_{19}H_{35}NO_2$. Вычислено, %: С 73.74; Н 11.40; N 4.53. M 309.5.

Циклогексанон-О-(циклогексилкарбонил)оксим (Шн). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0708, n_D^{20} 1.5050. Найдено, %: С 70.18; Н 9.56; N 6.04. M 217.7. $C_{13}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: С 69.92; Н 9.48; N 6.27. M 223.3.

Циклогексанон-О-бензоилоксим (Шю). Выход 87%, т. пл. 56-57°C. Найдено, %: С 72.12; Н 7.08; N 6.12. M 208.4. $C_{13}H_{15}NO_2$. Вычислено, %: С 71.87; Н 6.96; N 6.45. M 217.3.

Циклогексанон-О-(3-фенилпропаноил)оксим (Шп). Выход 88%, d_{20}^{20} 1.1226, n_D^{20} 1.5410. Найдено, %: С 73.69; Н 7.96; N 5.45. M 229.6. $C_{15}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: С 73.44; Н 7.81; N 5.71. M 245.3.

Циклогексанон-О-(3-фенилбутаноил)оксим (Шр). Выход 91%, d_{20}^{20} 1.1609, n_D^{20} 1.5345. Найдено, %: С 74.45; Н 8.24; N 5.08. M 241.8. $C_{16}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: С 74.10; Н 8.16; N 5.40. M 259.3.

Циклогексанон-О-циннамоилоксим (Шс). Выход 90%, т. пл. 85-86°C. Найдено, %: С 74.37; Н 7.22; N 5.58. M 231.7. $C_{15}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: С 74.05; Н 7.04; N 5.76. M 243.3.

Циклогексанон-О-(метоксикарбонил)оксим (Шт). Выход 88%, т. пл. 27-28°C. Найдено, %: С 56.36; Н 7.71; N 7.89. M 160.1. $C_8H_{13}NO_3$. Вычислено, %: С 56.13; Н 7.66; N 8.18. M 171.2.

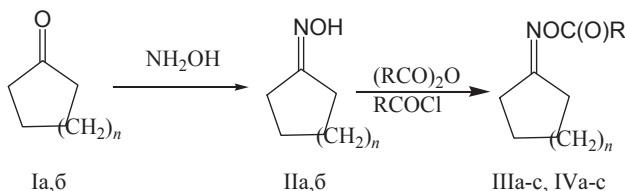
Циклогексанон-О-(этоксикарбонил)оксим (Шу). Выход 87%, d_{20}^{20} 1.1160, n_D^{20} 1.4735. Найдено, %: С 58.54; Н 8.39; N 7.31. M 179.4. $C_9H_{15}NO_3$. Вычислено, %: С 58.36; Н 8.16; N 7.56. M 185.2.

Более подробно материалы подглавы 5.4. изложены в работе [155].

5.5. Синтез сложных эфиров оксимов цикlopентанона и циклогептанона

Оксимы некоторых альдегидов и кетонов могут служить удобными и легкодоступными синтонами для получения на их основе душистых и ароматических веществ, а также биологически активных соединений. Ранее сообщалось о синтезе сложных эфиров оксимов – ванилина и ваниляля [148], ментона [149], *D,L*-, *D*-(+) и *L*-(-)-камфары [150], жасморанжа [151], цитраля и вератрового альдегида [152-154], циклогексанона [155]. Было установлено, что именно наличие в молекулах душистых веществ, полученных на основе оксимов ментона, камфары, жасморанжа, цитраля и вератрового альдегида – метильных, диметильных и изопропильных групп – обеспечивает взаимодействие с обонятельными и вкусовыми рецепторами и приводит к возникновению ощущения запаха или вкуса [157, 158, 161, 162]. Полученные для сравнения сложные эфиры оксима циклогексанона [155], аналогичные сложным эфирам оксима ментона [149], перспективными ароматами или вкусом не обладают [155].

В работе [316] описано получение ряда сложных эфиров на основе оксимов цикlopентанона и циклогептанона (IIa, б). Сложные эфиры оксимов цикlopентанона (IIIa-с) и циклогептанона (IVa-с) синтезировали из оксимов цикlopентанона и циклогептанона (IIa, б) с ангидридами алкилкарбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты – эфиры (IIIa-г, IVa-г) или с хлорангидридами алкил-, циклоалкил- и арилкарбоновых кислот в присутствии пиридина – эфиры (IIIд-с, IVд-с). Выходы сложных эфиров оксимов цикlopентанона и циклогептанона (IIIa-с, IVa-с) составили 80-91%.



$n = 1$, (Ia), (IIa), (IIIa-с); $n = 3$, (Iб), (IIб), (IVa-с); R = Me (a), Et (б), Pr (в), *i*-Pr (г), Bu (д), *s*-Bu (е), *t*-Bu (ж), C₅H₁₁ (з), C₆H₁₃ (и), C₇H₁₅ (к), C₈H₁₇ (л), C₉H₁₉ (м), цикло-C₆H₁₁ (н), 1-Ad (о), Ph (п), MeO (р), EtO (с).

Состав и строение полученных соединений (IIIa-c, IVa-c) подтверждены данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы и спектрами ИК, УФ и ПМР спектров. По данным ПМР спектроскопии, чистота полученных соединений – $94\pm 1\%$. Результаты анализа и определения молекулярной массы методом криоскопии в бензоле 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 (IIIa-c, IVa-c). Сложные эфиры оксимов (IIIa-c, IVa-c) могут обладать высокой биологической активностью [317].

Физико-химические характеристики оксимов цикlopentanона и циклогептанона (IIa, б), синтезированных из цикlopentanона и циклогептанона (Ia, б) соответствовали литературным данным [208].

Оксимы цикlopentanона и циклогептанона (IIa, б). Смесь 0.5 моль цикlopentanона (Ia) или циклогептанона (Iб), 0.65 моль гидрохлорида гидроксилamina и 0.58 моль гидрокарбоната натрия в 200 мл 96%-ного этанола кипятили 1 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, разбавили водой до объема 1 л, оксимы (IIa, б) экстрагировали диэтиловым эфиром (3 x 150 мл). Объединенные эфирные экстракты сушили $MgSO_4$, эфир отгоняли.

Оксим цикlopentanона (IIa). Выход 76%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. $56-57^\circ C$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3223, 3127 (ОН), 2965, 2940, 2906, 2890, 2870 ($CH_{алиф.}$), 1676 ($C=N$), 1480, 1452, 1428 (CH_2). УФ спектр, $\lambda_{max.}$, нм ($lg \epsilon$): 196 (3.70). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.35-1.95 м (4H), 2.25-2.70 м [4H, (CH_2)₄], 8.90 уш.с (1H, ОН).

Оксим циклогептанона (IIб). Выход 88%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. $22-23^\circ C$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3226, 3096 (ОН), 2924, 2853 ($CH_{алиф.}$), 1650 ($C=N$), 1455, 1444, 1431 (CH_2). УФ спектр, $\lambda_{max.}$, нм ($lg \epsilon$): 197 (3.70). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.35-1.85 м (8H), 2.25-2.70 м [4H, (CH_2)₆], 8.05 уш.с (1H, ОН).

Сложные эфиры оксимов цикlopentanона и циклогептанона (IIIa-г, IVa-г). 0.01 Моль оксима (IIa, б) и 0.011 моль ангидрида соответствующей карбоновой кислоты растворяли в 30 мл абсолютного гексана. К полученному раствору добавляли 1 каплю 47%-ной $HClO_4$. Смесь встряхивали и выдерживали при $20-23^\circ C$ в течение 24 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт

экстрагировали гексаном. Экстракт промывали водой, 5%-ным раствором NaHCO_3 , сушили CaCl_2 . Растворитель отгоняли при пониженном давлении (10-15 мм рт.ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм (элюент – бензола-гексан, 1:1).

Циклопентанон *O*-этанойлоксим (IIIa). Выход 80%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0356, n_D^{20} 1.4718. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2963, 2930, 2889, 2874, 2840 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1764 (C=O), 1658 (C=N), 1468, 1453, 1427 (CH_2), 1225, 1197, 1002, 969, 936 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.55-1.95 м (4H), 2.20-2.70 м [4H, $(\text{CH}_2)_4$], 2.12 с (3H, Me). Найдено, %: C 59.93; H 7.94; N 9.55. *M* 133. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 59.56; H 7.85; N 9.92. *M* 141.17.

Циклопентанон *O*-пропаноиллоксим (IIIб). Выход 82%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9824, n_D^{20} 1.4720. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2968, 2944, 2928, 2878 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1763 (C=O), 1655 (C=N), 1461, 1455, 1425 (CH_2), 1218, 1138, 1072, 1008, 986, 922 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.07 т (3H, J 7.3 Гц, Me), 1.40-1.85 м (4H), 2.05-2.65 м [6H, CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$]. Найдено, %: C 62.18; H 8.53; N 8.76. *M* 146. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 61.91; H 8.44; N 9.03. *M* 155.19.

Циклопентанон *O*-бутаноиллоксим (IIIв). Выход 84%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9714, n_D^{20} 1.4712. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2965, 2940, 2875, 2838 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1762 (C=O), 1658 (C=N), 1455, 1420 (CH_2), 1247, 1214, 1148, 1092, 1080, 937 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.88 т (3H, J 6.8 Гц, Me), 1.35-1.95 м (6H), 2.05-2.60 м [6H, $(\text{CH}_2)_2$ и $(\text{CH}_2)_4$]. Найдено, %: C 64.23; H 9.08; N 7.88. *M* 160. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 63.88; H 8.93; N 8.28. *M* 169.22.

Циклопентанон *O*-изо-бутаноиллоксим (IIIг). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9842, n_D^{20} 1.4685. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2971, 2940, 2876, 2830 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1762 (C=O), 1661 (C=N), 1470, 1456, 1426, 1418 (CH_2), 1240, 1216, 1181, 1126, 1101, 1042, 932 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.17 д (6H, J 6.9 Гц, Me_2C), 1.55-1.90 м (4H), 2.35-2.85 м [5H, CH и $(\text{CH}_2)_4$]. Найдено, %: C 64.07; H 9.01; N 7.95. *M* 158. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 63.88; H 8.93; N 8.28. *M* 169.22.

Циклопентанон *O*-пентаноиллоксим (IIIд). Выход 84%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9666, n_D^{20} 1.4705. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2961, 2935, 2873 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$),

1763 (C=O), 1657 (C=N), 1467, 1454, 1418 (CH₂), 1240, 1221, 1140, 1092, 936 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 195 (3.95). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.92 т (3H, J 6.0 Гц, Me), 1.10-1.95 м (8H), 2.20-2.70 м [6H, (CH₂)₃ и (CH₂)₄]. Найдено, %: C 65.84; H 9.41; N 7.24. *M* 174. C₁₀H₁₇NO₂. Вычислено, %: C 65.54; H 9.35; N 7.64. *M* 183.25.

Циклопентанон *O*-изо-пентаноилоксим (IIIе). Выход 88%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0791, n_D^{20} 1.4715. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2963, 2940, 2874 (CH_{алиф.}), 1759 (C=O), 1657 (C=N), 1467, 1455, 1426, 1418 (CH₂), 1292, 1247, 1159, 1091, 958, 934 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 195 (3.95). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.94 д (6H, J 6.5 Гц, Me₂C), 1.55-1.85 м (6H), 2.05-2.65 м [5H, CH, CH₂ и (CH₂)₄]. Найдено, %: C 65.90; H 9.48; N 7.35. *M* 175. C₁₀H₁₇NO₂. Вычислено, %: C 65.54; H 9.35; N 7.64. *M* 183.25.

Циклопентанон *O*-трет-пентаноилоксим (IIIж). Выход 89%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9657, n_D^{20} 1.4642. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2969, 2938, 2907, 2873 (CH_{алиф.}), 1755 (C=O), 1656 (C=N), 1481, 1460, 1456, 1417 (CH₂), 1272, 1214, 1116, 1028 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 195 (3.95). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.18 с (9H, Me₃C), 1.60-1.88 м (4H), 2.33-2.64 м [4H, (CH₂)₄]. Найдено, %: C 65.83; H 9.42; N 7.30. *M* 174. C₁₀H₁₇NO₂. Вычислено, %: C 65.54; H 9.35; N 7.64. *M* 183.25.

Циклопентанон *O*-гексаноилоксим (IIIз). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9508, n_D^{20} 1.4678. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2959, 2933, 2872 (CH_{алиф.}), 1763 (C=O), 1656 (C=N), 1467, 1455, 1418 (CH₂), 1240, 1219, 1139, 1092, 940 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 196 (3.95). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.81 т (3H, J 6.2 Гц, Me), 1.00-2.55 м [16H, (CH₂)₄ и (CH₂)₄]. Найдено, %: C 67.18; H 9.95; N 6.85. *M* 186. C₁₁H₁₉NO₂. Вычислено, %: C 66.97; H 9.71; N 7.10. *M* 197.27.

Циклопентанон *O*-гептаноилоксим (IIIи). Выход 88%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9367, n_D^{20} 1.4698. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2958, 2931, 2871, 2860 (CH_{алиф.}), 1763 (C=O), 1658 (C=N), 1467, 1455, 1418 (CH₂), 1219, 1139, 1096, 935 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 195 (3.95). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.86 т (3H, J 6.1 Гц, Me), 1.05-2.65 м [18H, (CH₂)₄ и (CH₂)₅]. Найдено, %: C 68.60; H 10.14; N 6.37. *M* 204. C₁₂H₂₁NO₂. Вычислено, %: C 68.21; H 10.02; N 6.63. *M* 211.30.

Циклопентанон *O*-октаноилоксим (IIIк). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0167, n_D^{20} 1.4690. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2957, 2928, 2871, 2857 (CH_{алиф.}), 1763 (C=O), 1657 (C=N), 1467, 1455, 1418 (CH₂), 1219, 1139, 1098, 935 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 195 (3.90). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.85 т (3H,

J 6.1 Гц, Ме), 1.05-2.60 м [20Н, (CH₂)₄ и (CH₂)₆]. Найдено, %: С 69.58; Н 10.37; N 6.04. *М* 214. С₁₃Н₂₃NO₂. Вычислено, %: С 69.29; Н 10.29; N 6.22. *М* 225.33.

Циклопентанон *О*-нонаоилоксим (Шл). Выход 87%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0642, n_D^{20} 1.4802. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2956, 2926, 2870, 2855 (CH_{алиф.}), 1764 (C=O), 1658 (C=N), 1467, 1455, 1418 (CH₂), 1218, 1138, 1099, 938 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 195 (4.00). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.83 т (3Н, J 6.1 Гц, Ме), 1.05-2.55 м [22Н, (CH₂)₄ и (CH₂)₇]. Найдено, %: С 70.58; Н 10.76; N 5.46. *М* 227. С₁₄Н₂₅NO₂. Вычислено, %: С 70.25; Н 10.53; N 5.85. *М* 239.35.

Циклопентанон *О*-декаоилоксим (Шм). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9820, n_D^{20} 1.4682. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2956, 2925, 2865, 2855 (CH_{алиф.}), 1764 (C=O), 1658 (C=N), 1466, 1456, 1418 (CH₂), 1240, 1218, 1138, 1101, 940 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 195 (3.95). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.80 т (3Н, J 6.0 Гц, Ме), 0.95-2.65 м [24Н, (CH₂)₄ и (CH₂)₈]. Найдено, %: С 71.52; Н 10.93; N 5.14. *М* 242. С₁₅Н₂₇NO₂. Вычислено, %: С 71.10; Н 10.74; N 5.53. *М* 253.38.

Циклопентанон *О*-циклогексилкарбонилоксим (Шн). Выход 91%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.1090, n_D^{20} 1.4958. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2932, 2855 (CH_{алиф.}), 1757 (C=O), 1658 (C=N), 1451, 1422, 1418 (CH₂), 1245, 1216, 1194, 1150, 1108, 1019 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 196 (3.95). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.00-2.65 м (19Н, CH_{алиф.}). Найдено, %: С 69.06; Н 9.27; N 6.43. *М* 198. С₁₂Н₁₉NO₂. Вычислено, %: С 68.87; Н 9.15; N 6.69. *М* 209.28.

Циклопентанон *О*-(1-адамантил)карбонилоксим (Шо). Выход 90%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 63-64°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2970, 2940, 2907, 2851 (CH_{алиф.}), 1750 (C=O), 1652 (C=N), 1452, 1416 (CH₂), 1221, 1198, 1178, 1101, 1055 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 197 (3.90). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.55-2.15 м (19Н), 2.40-2.70 м (4Н, CH_{алиф.}). Найдено, %: С 73.92; Н 9.01; N 5.07. *М* 250. С₁₆Н₂₃NO₂. Вычислено, %: С 73.53; Н 8.87; N 5.36. *М* 261.36.

Циклопентанон *О*-бензоилоксим (Шп). Выход 89%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 54-55°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3083, 3070, 3060, 3031, 3003 (CH_{аром.}), 2966, 2920, 2878 (CH_{алиф.}), 1736 (C=O), 1660 (C=N), 1460, 1420 (CH₂), 1598, 1451 (C=C_{аром.}), 1261, 1173, 1089, 1064, 1026, 960 (C-O), 863, 825, 802, 709 (CH_{аром.}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 198 (4.53), 233 (4.20). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.65-2.05 м (4Н), 2.40-2.85 м [4Н, (CH₂)₄], 7.25-7.55 м

(3H), 7.90-8.15 м (2H, Ph). Найдено, %: С 71.19; Н 6.63; N 6.72. *М* 191. $C_{12}H_{13}NO_2$. Вычислено, %: С 70.92; Н 6.45; N 6.89. *М* 203.24.

Циклопентанон *O*-метоксикарбонилоксим (Шр). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9855, n_D^{20} 1.4752. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2961, 2930, 2890, 2876 ($CH_{алиф.}$), 1774 (C=O), 1660 (C=N), 1441, 1418 (CH_2), 1248, 1212, 946 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (lg ϵ): 195 (3.95). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.55-1.98 м (4H), 2.20-2.70 м [4H, (CH_2)₄], 3.80 с (3H, MeO). Найдено, %: С 53.90; Н 7.18; N 8.57. *М* 142. $C_7H_{11}NO_3$. Вычислено, %: С 53.49; Н 7.05; N 8.91. *М* 157.17.

Циклопентанон *O*-этоксикарбонилоксим (Шс). Выход 91%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0453, n_D^{20} 1.4666. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2970, 2941, 2922, 2876 ($CH_{алиф.}$), 1772 (C=O), 1660 (C=N), 1467, 1455, 1418 (CH_2), 1243, 1209, 1004, 952 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (lg ϵ): 195 (3.95). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.30 т (3H, J 7.1 Гц, Me), 1.55-1.98 м (4H), 2.20-2.70 м [4H, (CH_2)₄], 4.24 к (2H, J 7.1 Гц, CH_2O). Найдено, %: С 56.43; Н 7.82; N 7.78. *М* 165. $C_8H_{13}NO_3$. Вычислено, %: С 56.13; Н 7.65; N 8.18. *М* 171.19.

Циклогептанон *O*-этанойлоксим (IVa). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9591, n_D^{20} 1.4884. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2928, 2855 ($CH_{алиф.}$), 1764 (C=O), 1625 (C=N), 1455, 1444, 1414 (CH_2), 1279, 997, 963, 927, 887 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (lg ϵ): 195 (3.95). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.35-1.80 м (8H), 2.35-2.70 м [4H, (CH_2)₆], 2.12 с (3H, Me). Найдено, %: С 64.00; Н 9.08; N 7.91. *М* 159. $C_9H_{15}NO_2$. Вычислено, %: С 63.88; Н 8.93; N 8.28. *М* 169.22.

Циклогептанон *O*-пропанойлоксим (IVб). Выход 88%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9644, n_D^{20} 1.4840. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2979, 2928, 2855 ($CH_{алиф.}$), 1766 (C=O), 1624 (C=N), 1459, 1444, 1414 (CH_2), 1154, 1138, 1071, 985, 923 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (lg ϵ): 195 (3.95). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.16 т (3H, J 7.3 Гц, Me), 1.32-1.85 м (8H), 2.25-2.70 м [4H, (CH_2)₆], 2.40 к (2H, J 7.3 Гц, CH_2). Найдено, %: С 65.92; Н 9.48; N 7.34. *М* 173. $C_{10}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: С 65.54; Н 9.35; N 7.64. *М* 183.25.

Циклогептанон *O*-бутанойлоксим (IVв). Выход 86%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0852, n_D^{20} 1.4810. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2963, 2929, 2874, 2856 ($CH_{алиф.}$), 1763 (C=O), 1625 (C=N), 1456, 1444, 1415 (CH_2), 1154, 1142, 1091, 963, 934 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{макс.}$, нм (lg ϵ): 195 (3.95). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.96 т (3H, J 6.8 Гц, Me), 1.35-1.80 м (10H), 2.10-2.75 м [6H, (CH_2)₂ и (CH_2)₆]. Найдено, %: С 67.32; Н 9.86; N 6.82. *М* 188. $C_{11}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: С 66.97; Н 9.71; N 7.10. *М* 197.27.

Циклогептанон *O*-изо-бутаноилоксим (IVг). Выход 83%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0018, n_D^{20} 1.4832. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2973, 2927, 2855 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1761 (C=O), 1623 (C=N), 1469, 1456, 1444, 1415 (CH_2), 1127, 1100, 1057, 963, 933 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 196 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.21 д (6H, J 6.9 Гц, Me_2C), 1.45-1.90 м (9H), 2.30-2.85 м [4H, CH и $(\text{CH}_2)_6$]. Найдено, %: C 67.26; H 9.80; N 6.84. M 189. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 66.97; H 9.71; N 7.10. M 197.27.

Циклогептанон *O*-пентаноилоксим (IVд). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9130, n_D^{20} 1.4754. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2957, 2930, 2860 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1763 (C=O), 1625 (C=N), 1456, 1444, 1416 (CH_2), 1229, 1153, 1141, 1092, 963, 936, 889 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.85 т (3H, J 6.0 Гц, Me), 1.10-1.84 м (12H), 2.10-2.70 м [6H, $(\text{CH}_2)_3$ и $(\text{CH}_2)_6$]. Найдено, %: C 68.56; H 10.19; N 6.32. M 201. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 68.21; H 10.02; N 6.63. M 211.30.

Циклогептанон *O*-изо-пентаноилоксим (IVе). Выход 82%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9727, n_D^{20} 1.4778. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2958, 2929, 2670, 2857 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1763 (C=O), 1625 (C=N), 1456, 1445, 1415 (CH_2), 1292, 1158, 1091, 1060, 967, 902 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.95 д (6H, J 6.4 Гц, Me_2C), 1.35-2.70 м [15H, CH, CH_2 и $(\text{CH}_2)_6$]. Найдено, %: C 68.49; H 10.16; N 6.27. M 202. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 68.21; H 10.02; N 6.63. M 211.30.

Циклогептанон *O*-трет-пентаноилоксим (IVж). Выход 84%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0084, n_D^{20} 1.4772. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2971, 2929, 2857 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1755 (C=O), 1621 (C=N), 1480, 1458, 1444, 1415 (CH_2), 1274, 1149, 1116, 1058, 1028, 965, 930, 901 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (4.00). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.18 с (9H, Me_3C), 1.36-1.80 м (8H), 2.35-2.70 м [4H, $(\text{CH}_2)_6$]. Найдено, %: C 68.53; H 10.11; N 6.32. M 201. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 68.21; H 10.02; N 6.63. M 211.30.

Циклогептанон *O*-гексаноилоксим (IVз). Выход 91%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.8853, n_D^{20} 1.4774. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2955, 2929, 2858 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1764 (C=O), 1625 (C=N), 1456, 1444, 1414 (CH_2), 1226, 1152, 1141, 1093, 963, 901 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.87 т (3H, J 6.2 Гц, Me), 1.10-2.70 м [20H, $(\text{CH}_2)_4$ и $(\text{CH}_2)_6$]. Найдено, %: C 69.63; H 10.42; N 5.96. M 216. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 69.29; H 10.29; N 6.22. M 225.33.

Циклогептанон О-гептаилоксим (IVи). Выход 90%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0861, n_D^{20} 1.4788. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2955, 2928, 2857 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1764 (C=O), 1625 (C=N), 1456, 1444, 1415 (CH_2), 1227, 1203, 1151, 1141, 1095, 963, 930, 901 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.81 т (3H, J 6.1 Гц, Me), 1.07-2.70 м [22H, (CH_2)₅ и (CH_2)₆]. Найдено, %: C 70.66; H 10.72; N 5.53. M 228. $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 70.25; H 10.53; N 5.85. M 239.35.

Циклогептанон О-октаилоксим (IVк). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9305, n_D^{20} 1.4770. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2952, 2927, 2856 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1764 (C=O), 1625 (C=N), 1456, 1444, 1415 (CH_2), 1223, 1201, 1141, 1097, 1058, 963, 933 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.81 т (3H, J 6.1 Гц, Me), 1.00-2.70 м [24H, (CH_2)₆ и (CH_2)₆]. Найдено, %: C 71.42; H 10.75; N 5.26. M 244. $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 71.10; H 10.74; N 5.53. M 253.38.

Циклогептанон О-нонаилоксим (IVл). Выход 88%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9758, n_D^{20} 1.4748. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2852, 2926, 2855 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1764 (C=O), 1624 (C=N), 1457, 1444, 1415 (CH_2), 1140, 1099, 1057, 963, 936 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.84 т (3H, J 6.1 Гц, Me), 1.02-2.72 м [26H, (CH_2)₆ и (CH_2)₇]. Найдено, %: C 72.09; H 11.12; N 4.96. M 257. $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 71.86; H 10.93; N 5.24. M 267.41.

Циклогептанон О-декаилоксим (IVм). Выход 82%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 0.9380, n_D^{20} 1.4750. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2952, 2925, 2854 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1764 (C=O), 1623 (C=N), 1457, 1444, 1415 (CH_2), 1140, 1100, 1050, 960, 940, 901 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 196 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.80 т (3H, J 6.0 Гц, Me), 1.05-2.72 м [28H, (CH_2)₆ и (CH_2)₈]. Найдено, %: C 72.89; H 11.23; N 4.56. M 270. $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 72.55; H 11.10; N 4.98. M 281.43.

Циклогептанон О-циклогексилкарбонилксим (IVн). Выход 87%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0611, n_D^{20} 1.5030. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2929, 2855 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1759 (C=O), 1623 (C=N), 1451, 1415 (CH_2), 1243, 1202, 1153, 1108, 1019, 902 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 195 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.00-2.70 м (23H, $\text{CH}_{\text{алиф.}}$). Найдено, %: C 71.18; H 9.84; N 5.64. M 228. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 70.85; H 9.77; N 5.90. M 237.34.

Циклогептанон О-(1-адамантантил)карбонилксим (IVо). Выход 91%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 93-94°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2923,

2851 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1744 (C=O), 1620 (C=N), 1453, 1418, 1414 (CH_2), 1210, 1177, 1101, 1063, 1051, 979, 937, 891 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 197 (3.90). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45-2.75 м (27H, $\text{CH}_{\text{алиф.}}$). Найдено, %: C 74.92; H 9.46; N 4.47. *M* 278. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 74.70; H 9.40; N 4.84. *M* 289.41.

Циклогептанон *O*-бензоилоксим (IVп). Выход 85%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.3640, n_D^{20} 1.5615. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3070, 3026 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$), 2928, 2855 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1754 (C=O), 1624 (C=N), 1470, 1454, 1417 (CH_2), 1591, 1436 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$), 1288, 1238, 1100, 913, 898 CO; 863, 831, 800, 747 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 197 (4.54), 234 (4.20). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.35-1.95 м (8H), 2.40-2.80 м [4H, (CH_2)₆], 7.10-7.85 м (5H, Ph). Найдено, %: C 72.99; H 7.44; N 5.76. *M* 222. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 72.70; H 7.41; N 6.06. *M* 231.29.

Циклогептанон *O*-метоксикарбонилоксим (IVр). Выход 86%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0048, n_D^{20} 1.4790. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2928, 2855 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1775 (C=O), 1628 (C=N), 1460, 1441, 1414 (CH_2), 1270, 1236, 1190, 1147, 1060 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 196 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45-1.90 м (8H), 2.40-2.75 м [4H, (CH_2)₆], 3.83 с (3H, Me). Найдено, %: C 58.75; H 8.36; N 7.71. *M* 179. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 58.36; H 8.16; N 7.56. *M* 185.22.

Циклогептанон *O*-этоксикарбонилоксим (IVс). Выход 88%, бесцветная жидкость, d_{20}^{20} 1.0989, n_D^{20} 1.4760. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2982, 2929, 2856 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$), 1774 (C=O), 1628 (C=N), 1456, 1445, 1415 (CH_2), 1267, 1232, 1189, 1002, 925 (C-O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 196 (3.95). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.23 т (3H, J 7.2 Гц, Me), 1.35-1.85 м (8H), 2.30-2.70 м [4H, (CH_2)₆], 4.18 к (2H, J 7.2 Гц, CH_2O). Найдено, %: C 60.71; H 8.65; N 6.78. *M* 187. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 60.28; H 8.60; N 7.03. *M* 199.25. Рис. 26.

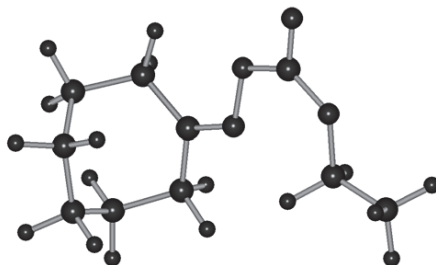


Рис. 26. МПДП ПМ3 модель соединения (IVс),

теплота образования $H_f = -90.9$ кКал/моль; дипольный момент $D = 5.5$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 5.5. изложены в работе [316].

5.6. Синтез сложных эфиров оксима *L*-ментона

В работе [149] описано получение ряда сложных эфиров оксима *L*-ментона (IIIa-п). *L*-Ментон получают из природного сырья (вакуум-ректификацией эфирного масла растения *Mentha arvensis* после выделения из этого масла *L*-ментола [6]. *L*-Ментон обладает свеже-мятным запахом. Оксим *L*-ментона (I) является ценным душистым веществом с ароматом черной смородины и широко используется для приготовления отдушек и пищевых ароматизаторов [6]. Следует ожидать, что и сложные эфиры оксима *L*-ментона (IIIa-п) также будут обладать выразительными и интересными запахами и ароматами.

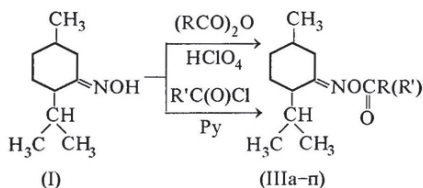
Сложные эфиры оксима *L*-ментона (IIIa-п) получали взаимодействием оксима *L*-ментона (I) с ангидридами алкилкарбоновых кислот (IIa-г) в абсолютном диэтиловом эфире в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты (эфиры IIIa-г) или с хлорангидридами алкил-, циклоалкил- и аралкилкарбоновых кислот (IIд-п) в присутствии пиридина (эфиры IIIд-п). Выходы сложных эфиров оксима *L*-ментона (IIIa-п) составили 76-90%.

Сложные эфиры оксима *L*-ментона (IIIa-п) представляют собой бесцветные или слабоокрашенные вязкие жидкости, их физико-химические характеристики приведены в (Таблице 27).

ИК, УФ и ПМР спектры сложных эфиров оксима *L*-ментона (IIIa-п) подтверждают их строение. В ИК спектрах соединений (IIIa-п) присутствуют полосы поглощения (CH_{Alk}) в области 3000-2800, (C=O) – 1766-1743, (C=N) – 1634-1632, (CH_2) – 1460-1455 и (C-O) – 1280-1000 cm^{-1} . В спектрах ароматических сложных эфиров (IIIм, о) присутствовали полосы поглощения (CH_{Ar}) в области 3100-3000, (Ar) – 1600-1595, 1487-1485, 1400-1386 и 1313-1310; (CH_{Ar}) – 902-683 cm^{-1} . В ИК спектрах соединений (IIIн, о) имеется полоса поглощения (C-Cl) при 592 и 527 cm^{-1} соответственно.

В УФ спектрах сложных эфиров оксима *L*-ментона (IIIa-и, н) имеются максимумы поглощения при 208 (8000); (IIIк, л) – 209 (15000); (IIIм) – 207 (23000), 226 (14000) и 260 (11000); (IIIо) – 207 (28000), 220 (6000), 252 (8000); (IIIп) – 208 (15000).

В ПМР спектрах сложных эфиров оксима *L*-ментона (IIIa-п) присутствуют сигналы протонов (Me) в области 0.75-1.10 м. д., сигналы протонов CH и CH_2 проявляются в диапазоне 1.10-3.00 м.д. У соединения (IIIа) сигналы протонов MeO проявляются в виде синглета при 2.12 м. д.



где (III) R – CH₃ (а), C₂H₅ (б), (CH₂)₂CH₃ (в), CH(CH₃)₂ (г); R' – CH₂CH(CH₃)₂ (л), (CH₂)₄CH₃ (е), (CH₂)₅CH₃ (ж), (CH₂)₆CH₃ (з), (CH₂)₈CH₃ (и), CH=CH₂ (к), C(CH₃)=CH₂ (л), C₆H₅ (м), CH₂Cl (н), C₆H₄Cl-4 (о), 1/2 [(CH₂)₄] (п).

Таблица 27.

Свойства сложных эфиров оксима ментона (IIIa-п).

№ соединения	Выход, %	α_D^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			M	
				C	H	N		C	H	N	найденно	вычислено
(IIIa)	76	0.7973	1.4752	68.04	10.24	6.72	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	68.20	10.02	6.62	204.6	211.3
(IIIб)	80	1.1002	1.4748	69.14	10.56	6.08	C ₁₃ H ₂₃ NO ₂	69.30	10.29	6.21	217.1	225.3
(IIIв)	79	0.9684	1.4734	69.93	10.58	6.17	C ₁₄ H ₂₅ NO ₂	70.25	10.53	5.85	229.4	239.3
(IIIг)	90	0.9758	1.4690	70.40	10.87	6.04	C ₁₄ H ₂₅ NO ₂	70.25	10.53	5.85	231.9	239.3
(IIIд)	76	0.9314	1.4718	71.11	10.86	5.74	C ₁₅ H ₂₇ NO ₂	71.10	10.74	5.53	241.8	253.4
(IIIе)	82	0.8809	1.4732	72.91	11.71	5.22	C ₁₆ H ₂₉ NO ₂	71.81	10.91	5.24	258.3	267.4
(IIIж)	88	1.0673	1.4716	72.59	11.32	5.02	C ₁₇ H ₃₁ NO ₂	72.55	11.10	4.97	273.2	281.4
(IIIз)	80	1.0079	1.4722	73.58	11.14	4.68	C ₁₈ H ₃₃ NO ₂	73.17	11.26	4.74	284.7	295.5
(IIIи)	77	1.0963	1.4705	74.68	11.65	4.65	C ₂₀ H ₃₇ NO ₂	74.25	11.53	4.33	315.6	323.5
(IIIк)	83	0.9490	1.4902	69.66	9.38	6.48	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	69.92	9.48	6.27	214.7	223.3
(IIIл)	78	0.9692	1.4878	70.80	9.84	6.16	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	70.85	9.79	5.90	230.0	237.3
(IIIм)*	00	1.2057	1.5372	74.07	0.22	3.16	C ₁₇ H ₂₃ N ₂ O ₂	74.7	0.40	5.12	260.0	275.4
(IIIн)	79	1.0695	1.4925	59.43	8.94	5.86	C ₁₃ H ₂₀ NCIO ₂	58.65	8.20	5.70	237.2	245.8
(IIIо)*	81	1.0831	1.5375	66.92	7.60	4.70	C ₁₇ H ₂₇ NCIO ₂	66.33	7.20	4.55	294.4	307.8
(IIIп)	77	1.0105	1.4943	70.06	10.15	6.59	C ₂₆ H ₄₄ N ₂ O ₄	69.61	9.88	6.24	430.1	448.6

* Cl, %, найдено, вычислено: 14.31, 14.43 (IIIи); 11.10, 11.52 (IIIо).

Таблица 28.

Данные органолептической оценки запаха
сложных эфиров оксима L-ментона (IIIa-п)

- (I) Травяной, нота черной смородины
 (IIIa) Анисово-травяной, с пряной и мятной нотами
 (IIIб) Смолисто-травяной, с пряной нотой
 (IIIв) Ягодно-фруктовый, нота ананаса
 (IIIг) Ягодно-фруктовый, нота ягод облепихи
 (IIIд) Ягодный, нота ягод калины
 (IIIе) Фруктово-травяной, с валериановой нотой
 (IIIж) Ягодно-травяной, с нотой клочки
 (IIIз) Фруктово-травяной, с альдегидной нотой
 (IIIи) Пудрово-травяной, с фенольной нотой
 (IIIк) Ореховый, с древесно-травяной нотой
 (IIIл) Мятно-травяной, с ягодной нотой
 (IIIм) Древесно-травяной, с мятной нотой
 (IIIн) Мятно-травяной, с горькой нотой
 (IIIо) Фруктово-травяной, с ванильно-пудровой нотой
 (IIIп) Мятно-анисовый, охлаждающий

Группа (EtO) соединения (IIIб) проявляется в виде триплета при 1.22 м. д. (Me) и квартета при 2.42 м. д. (CH₂). Группа (Me₂C) соединения (IIIг) – в виде дублета при 1.21 м. д.; группа (CH=CH₂) соединения (IIIк) – в виде мультиплета в области 5.70-6.30 м. д.; в соединении (IIIл) группа (MeC=C) – проявляется как синглет при 2.00 м. д., (C=CH₂) – в виде двух уширенных синглетов при 5.62 и 6.16 м. д. В соединениях (IIIм, о) ароматические протоны проявляются в виде мультиплетов в области 7.30-8.30 м. д. В соединении (IIIн) группа (CH₂Cl) проявляется в виде синглета при 4.23 м. д.

Органолептическая оценка ароматов соединений (I, IIIа-п) была 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 10%-ных спиртовых растворов (в 96%-ном пищевом этаноле марки «Люкс») чистых продуктов соединений (I, IIIа-п) приведены в (Таблице 28). Следует отметить, что эфиры (IIIб-ж, п) обладают яркими и оригинальными ароматами и перспективны для использования в рецептурировании травяных и фруктово-ягодных отдушек и пищевых ароматизаторов.

Сложные эфиры оксима L-ментона (IIIа-г). 0.01 Моль оксима *L*-ментона (I) и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты (IIа-г) растворяли в 30 мл абсолютного эфира. К полученному раствору добавляли 1-2 капли 47%-ной HClO₄. Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали гексаном. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Сушили CaCl₂. Растворитель удаляли при пониженном давлении (p = 20-35 мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Остаток вакуумировали (p = 2·10⁻² мм рт. ст.). Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия (100-160 мкм, II степени активности по Брокману, нейтральный), элюент – гексан.

Сложные эфиры оксима L-ментона (IIIд-п). 0.01 Моль оксима *L*-ментона (I) растворяли в 0.011 моль абсолютного пиридина, к полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.011 моль хлорангидрида соответствующей кислоты (IIд-о). В случае получения диэфира (IIIп), было взято 0.02 моль оксима *L*-ментона (I), 0.022 моль

пиридина и 0.01 моль дихлорангидрида (Пп). Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали гексаном. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 20-35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Остаток вакуумировали ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия (100-160 мкм, II степени активности по Брокману, нейтральный), элюент – гексан.

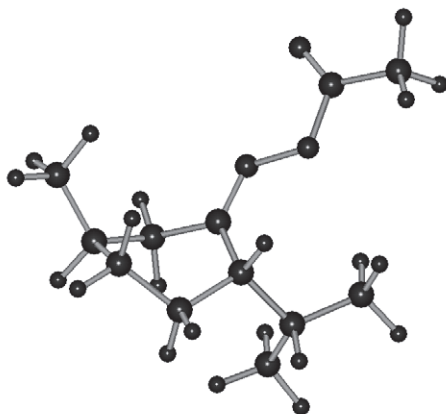


Рис. 27. МПДП ПМЗ модель соединения (IIIa),
теплота образования $H_f = -69.2$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.6$ Дб.

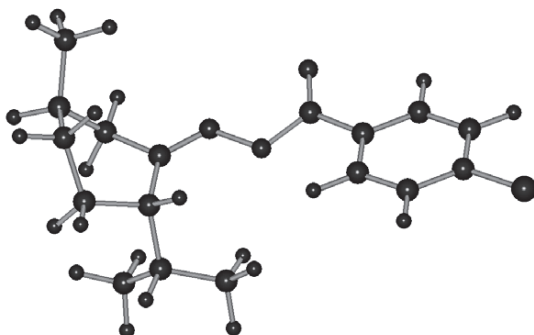


Рис. 28. МПДП ПМЗ модель соединения (IIIo),
теплота образования $H_f = -39.8$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.4$ Дб.
Более подробно материалы подглавы 5.6. изложены в работе [149].

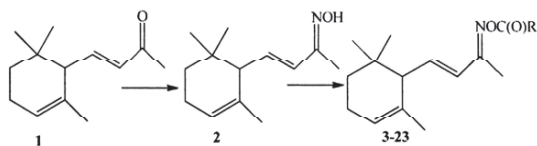
5.7. Синтез сложных эфиров оксима α -ионона

α -Ионон или *транс*-4-(2,6,6-триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он **1** содержится в некоторых природных эфирных маслах, обладает запахом фиалки с преобладанием древесно-фруктовой ноты [318-322]. α -Ионон **1** является многотоннажным промышленным продуктом и широко используется в парфюмерных композициях, отдушках и пищевых ароматизаторах [6, 323]. В промышленности α -ионон **1** получают конденсацией цитраля с ацетоном с последующей циклизацией образующегося псевдоионона.

В работах [324, 325] описано получение широкого ряда сложных эфиров оксима α -ионон **3-23**. Сложные эфиры оксима α -ионон **3-23** синтезировали взаимодействием оксима α -ионона **2** [208, 326] с ангидридами алкилкарбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты (эфиры **3-6**) или с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии пиридина (эфиры **7-23**). Выходы сложных эфиров оксима α -ионон **3-23** составляли 87-92%.

Строение синтезированных соединений **3-23** подтверждено данными элементного анализа, масс-спектрометрического определения молекулярной массы, ИК, УФ и ПМР спектров.

В ПМР спектрах сложных эфиров оксима α -ионон **3-23** наблюдались следующие сигналы протонов, принадлежащих фрагменту *транс*-4-(2,6,6-триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутена (δ , м. д.): 0.84 с [3H, C₆-Me (аксиальн.)], 0.92 с [3H, C₆-Me (экваториальн.)], 1.58 д (3H, C₂-Me, ⁴J 1.5 Гц), 2.01 с (3H, MeC=N), 5.70-6.20 м (3H, C=C₃-H и CH=CH). В ПМР спектрах соединений **3-23** присутствовали соответствующие сигналы, характеризующие сложноэфирные фрагменты.




R = CH₃ (**3**), C₂H₅ (**4**), CH₃(CH₂)₂ (**5**), (CH₃)₂CH (**6**), CH₃(CH₂)₃ (**7**), (CH₃)₂CHCH₂ (**8**), (CH₃)₃C (**9**), CH₃(CH₂)₄ (**10**), CH₃(CH₂)₅ (**11**), CH₃(CH₂)₆ (**12**), CH₃(CH₂)₅CH(C₂H₅) (**13**), CH₃(CH₂)₇ (**14**), CH₃(CH₂)₈ (**15**), CH₃(CH₂)₁₁ (**16**), цикло-
 (**23**),
 C₆H₁₁ (**17**), C₆H₅ (**18**), CH₃O (**19**), C₂H₅O (**20**), C₂H₅CHCl (**21**), Cl₂C=CClCH₂ (**22**),

Таблица 29.

Органолептическая оценка ароматов соединений 2–23

Соединение	Запах
2	Древесно-дегтярный, животный, нота кастореума
3	Древесно-цветочный, ноты ириса-конкрета и кожи
4	Древесный, землистый, нота кожи
5	Древесно-кедровый, ягодная нота
6	Древесно-кожанный, цветочная нота
7	Древесно-пачулиевый, ягодная нота
8	Древесно-амбровый, фруктовая нота
9	Древесный, с фруктово-ягодным оттенком
10	Древесно-пачулиевый с травяным оттенком
11	Древесно-травяной с фруктовой нотой
12	Фруктово-травяной, ноты мяты и груши
13	Древесно-пачулиевый, животная нота мускуса
14	Древесно-пачулиевый с травяной нотой
15	Древесно-землистый
16	Древесно-дегтярный
17	Древесно-травяной, нота лаванды
18	Древесно-пряный, ноты гвоздики, перца, имбиря
19	Древесно-цветочный с ягодной нотой
20	Древесно-цветочный с фруктовой нотой
21	Древесно-ягодный с нотой барбариса
22	Древесно-цветочный с ягодной нотой
23	Древесно-овощной, нота листьев томата

Органолептическая оценка ароматов соединений (2-23) была 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 10%-ных спиртовых растворов (в 96%-ном пищевом этаноле марки «Люкс») чистых продуктов соединений (2-23) приведены в (Таблице 29). Следует отметить, что с увеличением алкильного заместителя в соединениях 3-5, 7, 8, 10-12 наблюдается изменение запаха от древесно-цветочного к древесно-амбровым с последующим усилением фруктово-травяных нот. Введение разветвленных алкильных заместителей в соединениях 5-7, 9 усиливает фруктово-ягодную ноту. Введение объемных циклических заместителей в соединении 17 приводит к очень интересному и востребованному

древесно-травяному аромату с выраженной нотой лаванды, а при введении фенильного заместителя в соединении **18** – появлению очень интересного древесно-пряного аромата восточных пряностей. Введение алкокси-заместителей в соединения **19, 20** позволяет наблюдать яркие цветочные ароматы с фруктово-ягодными нотами, модные озоновые ароматы с интересными оттенками. Синтезированные соединения признаны перспективными субстратами для создания на их основе устойчивых древесных ароматов, которые сейчас являются модными и востребованными в современной парфюмерии.

Особенно перспективны соединения **17 и 18** для создания новых мужских ароматов со свойствами *афродизиаков*, поскольку восточные ароматы особенно востребованы на рынке высшей парфюмерии и косметики.

Афродизиаки – специфические вещества, способные привести к повышению потенции и влечения, действующие наподобие *феромонов* и *аттрактантов*. Они получили свое название в честь Афродиты, древнегреческой богини любви. В группу афродизиаков традиционно входят разнообразные вещества животного и растительного происхождения. Обычно афродизиаки отличаются ярко выраженным вкусом или запахом. Ароматические *афродизиаки* (они входят в состав ароматических свечей, благовоний с особыми добавками и имеют резкий запах – это майоран, ладан, мандарины, мускат, пачули, иланг-иланг, кардамон, корица, шалфей и др.). Косметические *афродизиаки* (их вводят в состав мазей для растирания тела, кремов, мыла, лосьонов, парфюмов, гелей и прочих косметических средств с воздействием через поры кожи и обоняние – это сосна, розовое дерево, можжевельник, мирт, сандал, крапива, полынь, женьшень и др.).

Мужские *афродизиаки* (сандал, пачули, можжевельник, майоран, корица, кипарис, имбирь). Проникая в организм человека с помощью обоняния, осязания (кожу) или через пищу, *афродизиаки* начинают работать наподобие гормонов, которые связаны с репродуктивной функцией организма (тестостерон, андростерон и др.) [212]. В этом плане каждый *афродизиаки* уникален по типу оказываемого воздействия: одни из них повышают чувственность, другие – усиливают страсть и желание, третьи – избавляют от закомплексованности. В то же время фактически все они являются отличными антидепрессантами [5]. Большинство *афродизиаков* оказывает омолаживающее и общеукрепляющее воздействие.

Методы использования *афродизиаков* разнообразны и зависят исключительно от их вида. Ароматические *афродизиаки* можно вдыхать как благовоние, применять как аромолампы, в виде эфирных масел – натирать тело,

использовать в ваннах и настояях, для чего достаточно буквально нескольких капель. *Афродизиаки* также разбрызгивают с помощью пульверизатора, ими пропитывают нижнее белье, наносят на волосы и тело. Нередко они выступают в виде приправ к кулинарным блюдам, входят в состав кремов, интимных масел, туалетной воды и духов. Их использование во всех случаях соответственное – натираание, употребление в пищу или питье, омовение, рассеивание в закрытом помещении.

Физико-химические характеристики оксима α -ионона **2**, имевшего т. пл. 89-90°C, соответствовали литературным данным [208, 326].

Сложные эфиры оксима α -ионона 3-6. 0.01 Моль оксима α -ионона **2** и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты растворяли в 30 мл абсолютного эфира. К полученному раствору добавляли 1-2 капли 47%-ной HClO_4 . Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 20\text{-}35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Остаток вакуумировали ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле L 40/100 мкм, элюент – смесь эфир-гексан, 1 : 10.

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-ацетилоксим 3. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.1451, n_D^{20} 1.5200. Найдено, %: C 72.59; H 9.48; N 5.27. M^+ 249. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 72.25; H 9.30; N 5.62. M 249.35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1769 (C=O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 234 (19000), 285 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-пропионилоксим 4. Выход 87%, d_{20}^{20} 1.0268, n_D^{20} 1.5186. Найдено, %: C 73.25; H 10.07; N 5.08. M^+ 263. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 72.96; H 9.57; N 5.32. M 263.38. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1769 (C=O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 234 (19000), 284 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-бутирилоксим 5. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.1108, n_D^{20} 1.5162. Найдено, %: C 73.94; H 9.98; N 4.67. M^+ 277. $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 73.61; H 9.81; N 5.05. M 277.40. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1767 (C=O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 235 (19000), 284 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-изобутирилоксим 6. Выход 89%, d_{20}^{20} 0.9991, n_D^{20} 1.5088. Найдено, %: C 74.01; H

9.97; N 4.89. M^+ 277. $C_{17}H_{27}NO_2$. Вычислено, %: C 73.61; H 9.81; N 5.05. M 277.40. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1766 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 235 (19000), 285 (2000).

Сложные эфиры оксима α -иона 7-23. 0.01 Моль оксима α -иона **2** растворяли в 50 мл абсолютного эфира. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором $NaHCO_3$. Сушили $CaCl_2$. Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 20-35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C.

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-валероилоксим 7. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0281, n_D^{20} 1.5080. Найдено, %: C 74.59; H 10.18; N 4.60. M^+ 291. $C_{18}H_{29}NO_2$. Вычислено, %: C 74.18; H 10.03; N 4.81. M 291.43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1767 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 234 (19000), 285 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-изовалероилоксим 8. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.0585, n_D^{20} 1.5030. Найдено, %: C 74.52; H 10.11; N 4.57. M^+ 291. $C_{18}H_{29}NO_2$. Вычислено, %: C 74.18; H 10.03; N 4.81. M 291.43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1766 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 235 (19000), 285 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-пивалоилоксим 9. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.0870, n_D^{20} 1.5065. Найдено, %: C 74.52; H 10.14; N 4.55. M^+ 291. $C_{18}H_{29}NO_2$. Вычислено, %: C 74.18; H 10.03; N 4.81. M 291.43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 235 (20000), 285 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-капроилоксим 10. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.0215, n_D^{20} 1.5052. Найдено, %: C 75.08; H 10.26; N 4.28. M^+ 305. $C_{19}H_{31}NO_2$. Вычислено, %: C 74.71; H 10.23; N 4.59. M 305.45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1767 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 234 (19000), 284 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-энантоилоксим 11. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9081, n_D^{20} 1.5053. Найдено, %: C 75.42; H 10.49; N 4.17. M^+ 319. $C_{20}H_{33}NO_2$. Вычислено, %: C 75.19; H 10.41; N 4.38. M

319.48. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1767 (C=O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 234 (19000), 284 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-каприлоилоксим 12. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9213, n_D^{20} 1.5020. Найдено, %: C 75.99; H 10.73; N 3.87. M^+ 333. $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 75.63; H 10.58; N 4.20. M 333.51. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1767 (C=O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 234 (19000), 285 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-2-этилкапроилоксим 13. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.0558, n_D^{20} 1.5135. Найдено, %: C 75.85; H 10.67; N 3.96. M^+ 333. $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 75.63; H 10.58; N 4.20. M 333.51. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1764 (C=O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 235 (20000), 285 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-пеларгонилоксим 14. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9789, n_D^{20} 1.5018. Найдено, %: C 76.41; H 10.80; N 3.72. M^+ 347. $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76.03; H 10.73; N 4.03. M 347.53. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1767 (C=O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 234 (19000), 284 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-каприноилоксим 15. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0681, n_D^{20} 1.5012. Найдено, %: C 76.83; H 10.96; N 3.65. M^+ 361. $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76.40; H 10.87; N 3.87. M 361.56. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1767 (C=O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 234 (18000), 284 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-тридеканилоксим 16. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.0532, n_D^{20} 1.4974. Найдено, %: C 77.72; H 11.25; N 3.18. M^+ 403. $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 77.37; H 11.24; N 3.47. M 403.64. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1768 (C=O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 234 (18000), 284 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-циклогексилметаноилоксим 17. Выход 89%, d_{20}^{20} 1.0431, n_D^{20} 1.5214. Найдено, %: C 75.86; H 10.12; N 4.15. M^+ 317. $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 75.67; H 9.84; N 4.41. M 317.47. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1763 (C=O). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 234 (20000), 286 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-бензоилоксим 18. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.2215, n_D^{20} 1.5557. Найдено, %: С 77.57; Н 8.18; N 4.26. M^+ 311. $C_{20}H_{25}NO_2$. Вычислено, %: С 77.14; Н 8.09; N 4.50. M 311.42. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1747 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 201 (18000), 235 (19000), 255 (18000), 300 (3000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-(метилкарбонат)оксим 19. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.1947, n_D^{20} 1.5178. Найдено, %: С 68.13; Н 8.91; N 5.02. M^+ 265. $C_{16}H_{23}NO_3$. Вычислено, %: С 67.90; Н 8.74; N 5.28. M 265.35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1782 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 236 (20000), 285 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-(этилкарбонат)оксим 20. Выход 89%, d_{20}^{20} 1.0672, n_D^{20} 1.5090. Найдено, %: С 68.96; Н 9.14; N 4.73. M^+ 279. $C_{16}H_{25}NO_3$. Вычислено, %: С 68.79; Н 9.02; N 5.01. M 279.37. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1778 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 236 (20000), 285 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-2-хлорбутирилоксим 21. Выход 89%, d_{20}^{20} 1.1600, n_D^{20} 1.5143. Найдено, %: С 65.86; Н 8.51; Cl 11.05; N 4.16. M^+ 310. $C_{17}H_{26}ClNO_2$. Вычислено, %: С 65.48; Н 8.40; Cl 11.37; N 4.49. M 311.85. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1771 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 238 (20000), 285 (2000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-3,4,4-трихлорбутир-3-еноксим 22. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.3516, n_D^{20} 1.5407. Найдено, %: С 54.28; Н 6.12; Cl 27.57; N 3.31. M^+ 377. $C_{17}H_{22}Cl_3NO_2$. Вычислено, %: С 53.91; Н 5.86; Cl 28.08; N 3.70. M 378.72. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 202 (21000), 233 (25000), 280 (3000).

транс-4-(2,6,6-Триметил-2-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он-О-4,5-дихлоризотиазолоксим 23. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.2110, n_D^{20} 1.5725. Найдено, %: С 53.16; Н 5.36; Cl 17.90; N 6.89; S 8.01. M^+ 387. $C_{17}H_{20}Cl_2N_2O_2S$. Вычислено, %: С 52.72; Н 5.20; Cl 18.31; N 7.23; S 8.28. M 387.32. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 204 (20000), 231 (19000), 270 (15000), 320 (3000).

Более подробно материалы подглавы 5.7. изложены в работах [324, 325].

5.8. Синтез сложных эфиров оксимов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары

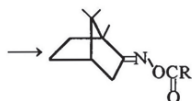
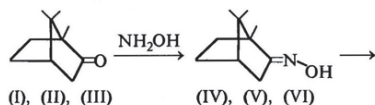
Изучение зависимости и направления изменений получаемых оттенков и ароматов при производстве душистых веществ и ароматизаторов от пространственной структуры используемых при их синтезе фрагментов природных молекул является современным перспективным направлением развития парфюмерной химии [6-9].

В работе [150] описан удобный препаративный метод синтеза сложных эфиров оксимов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (VIIa-ц, VIIIa-г, IXa-г) и изучена зависимость их запаха от строения. Сложные эфиры оксимов камфары (VIIa-ц, VIIIa-г, IXa-г) синтезировали взаимодействием *E*-изомеров оксимов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (IV-VI) [208, 327] с ангидридами или хлорангидридами соответствующих алкил- и арилкарбоновых кислот в абсолютном гексане или бензоле. Реакцию с хлорангидридами карбоновых кислот проводили в присутствии пиридина. Использовали стехиометрическое соотношение реагентов 1 : 1 или 1 : 1 : 1. В результате этих реакций исходные оксимы (IV-VI) были превращены в соответствующие сложные эфиры (VIIa-ц, VIIIa-г, IXa-г) с выходом 88-92%.

Сложные эфиры оксимов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (VIIa-ц, VIIIa-г, IXa-г) представляют собой бесцветные жидкости или кристаллические вещества (Кристаллизующиеся из гексана) (Таблица 30). Сложные эфиры оксимов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (VIIa-ц, VIIIa-г, IXa-г) не нуждаются в дополнительной очистке, не содержат примесей исходных соединений, бензола и пиридина, они пригодны для непосредственного применения в парфюмерной и пищевой промышленности [174]. Чистота полученных соединений по данным ПМР спектроскопии составила 97-98%.

Строение и состав сложных эфиров оксимов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (VIIa-ц, VIIIa-г, IXa-г) были подтверждены данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле (Таблица 30), ИК, УФ и ПМР спектров.

В ИК спектрах сложных эфиров оксимов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (VIIa-ц, VIIIa-г, IXa-г) присутствовали следующие характеристические полосы поглощения (ν , см⁻¹): 3020-2800 (CH_{Alk}), 1780-1750 (C=O), 1670-1660 (C=N), 1100-1220 (C-O), 1000-910 (N-O).



(VIIa-ц), (VIIa-г), (IXa-г)

(I), (IV), (VII) – D,L-камфара, ее оксим и эфиры соответственно; (II), (V), (VIII) – D-(+)-камфара, ее оксим и эфиры соответственно; (III), (VI), (IX) – L-(-)-камфара, ее оксим и эфиры соответственно; (VII), (VIII), (IX) – R = Me (а), Et (б), Pr (в), CHMe₂ (г), Bu (д), (CH₂CHMe₂) (е), (CH₂)₄Me (ж), (CH₂)₅Me (з), (CH₂)₆Me (и), (CH₂)₇Me (к), (CH₂)₈Me (л), (CH₂)₁₁Me (м), (CH₂)₁₆Me (н), CHBrCCl=CCl₂ (о), (CH₂)₂C(O)OMe (п), C₆H₁₁-цикло (р), C₆H₅ (с), C₆H₄Cl-2 (т), C₆H₃Cl₂-2,4 (у), CH₂OC₆H₃Cl₂-2,4 (ф), C₆H₄NO₂-3 (х), C₆H₄NO₂-4 (ц), C₆H₃(NO₂)₂-3,5 (ч).

Таблица 30.

Свойства сложных эфиров оксимов камфары (VIIa-ц), (VIIa-г), (IXa-г).

Эфир	Выход, %	T _{пл} , °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			M	
			C	H	N		C	H	N	найдено	вычислено
(VIIa)	90	16–17	69.32	9.50	6.90	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	68.87	9.15	6.69	201.6	209.3
(VIIб)	92	–	70.28	9.50	6.32	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	69.92	9.48	6.27	216.8	223.3
(VIIв)	88	–	71.16	10.03	5.60	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	70.85	9.77	5.90	229.3	237.3
(VIIг)	89	–	71.10	9.95	5.56	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	70.85	9.77	5.90	226.7	237.3
(VIIд)	88	–	71.92	10.14	5.22	C ₁₅ H ₂₅ NO ₂	71.67	10.02	5.57	240.4	251.4
(VIIе)	88	–	71.88	10.20	5.30	C ₁₅ H ₂₅ NO ₂	71.67	10.02	5.57	242.8	251.4
(VIIж)	88	–	72.75	10.33	5.07	C ₁₆ H ₂₇ NO ₂	72.41	10.25	5.28	251.6	265.4
(VIIз)	90	–	73.41	10.62	4.80	C ₁₇ H ₂₉ NO ₂	73.07	10.46	5.01	266.5	279.4
(VIIи)	88	–	73.98	10.81	4.52	C ₁₈ H ₃₁ NO ₂	73.67	10.65	4.77	282.1	293.4
(VIIк)	89	–	74.60	11.03	4.23	C ₁₉ H ₃₃ NO ₂	74.22	10.82	4.56	295.9	307.5
(VIIл)	88	–	75.05	11.04	4.10	C ₂₀ H ₃₅ NO ₂	74.72	10.97	4.36	309.0	321.5
(VIIм)	88	–	76.18	11.49	3.59	C ₂₃ H ₄₁ NO ₂	75.98	11.37	3.85	340.2	363.6
(VIIн)	92	27–28	77.65	11.94	3.37	C ₂₈ H ₅₁ NO ₂	77.54	11.85	3.23	408.7	433.7
(VIIо)	89	94–95	40.67	4.35	3.45	C ₁₄ H ₁₇ NBrCl ₃ O ₂	40.27	4.10	3.35	400.2	417.6
(VIIп)	90	–	64.38	8.37	4.65	C ₁₅ H ₂₃ NO ₄	64.04	8.24	4.98	272.5	281.4
(VIIр)	88	–	73.92	9.96	4.78	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	73.61	9.81	5.05	270.8	277.4
(VIIе)	88	64–65	75.54	7.97	4.87	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	75.25	7.80	5.16	259.3	271.4
(VIIг)	90	83–84	67.05	6.72	4.28	C ₁₇ H ₂₀ NClO ₂	66.77	6.59	4.58	297.6	305.8
(VIIу)	90	93–94	60.62	5.80	3.87	C ₁₇ H ₁₉ NCl ₃ O ₂	60.01	5.63	4.12	329.0	340.3
(VIIф)	90	–	58.77	5.91	3.50	C ₁₈ H ₂₁ NCl ₃ O ₃	58.39	5.72	3.78	354.1	370.3
(VIIх)	89	85–86	64.60	6.35	8.89	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄	64.54	6.37	8.86	302.3	316.4
(VIIц)	90	110–111	64.73	6.45	8.80	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄	64.54	6.37	8.86	301.9	316.4
(VIIч)	92	127–128	57.13	5.22	11.89	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₆	56.51	5.30	11.63	345.2	361.4
(VIIа)	91	16–17	69.24	9.34	6.45	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	68.87	9.15	6.69	202.4	209.3
(VIIб)	89	–	70.20	9.57	6.20	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	69.92	9.48	6.27	211.6	223.3
(VIIв)	89	–	71.10	9.943	5.58	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	70.85	9.77	5.90	225.7	237.3
(VIIг)	88	–	71.14	9.86	5.71	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	70.85	9.77	5.90	228.0	237.3
(IXа)	91	17–18	69.04	9.20	6.61	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	68.87	9.15	6.69	204.7	209.3
(IXб)	92	–	70.12	9.59	6.14	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	69.92	9.48	6.27	209.3	223.3
(IXв)	90	–	71.10	9.94	5.62	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	70.85	9.77	5.90	228.6	237.3
(IXг)	88	–	71.05	9.80	5.65	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	70.85	9.77	5.90	224.1	237.3

* d_{20}^{20} , n_D^{20} : 1.0813, 1.4856 (VIIб); 1.0114, 1.4798 (VIIв); 0.9301, 1.4688 (VIIг); 0.9793, 1.4814 (VIIд); 1.0488, 1.4725 (VIIе); 0.9189, 1.4734 (VIIж); 0.8963, 1.4762 (VIIз); 0.9310, 1.4722 (VIIи); 0.9459, 1.4778 (VIIк); 1.0409, 1.4748 (VIIл); 0.8664, 1.4752 (VIIм); 1.0558, 1.4892 (VIIн); 0.8668, 1.5048 (VIIп); 1.1789, 1.5385 (VIIр); 1.0809, 1.4855 (VIIг); 1.0120, 1.4800 (VIIб); 0.9310, 1.4690 (VIIг); 1.0805, 1.4854 (IXб); 1.0110, 1.4792 (IXв); 0.9300, 1.4692 (IXг).

** Найдено, вычислено соответственно (%): Br+Cl – 44.62, 44.61 (VIIо); Cl – 11.5, 11.59 (VIIг); Cl – 20.38, 20.84 (VIIу); Cl – 18.79, 19.15 (VIIф).

Таблица 31.

Удельное вращение и запах оксимов камфары (IV), (V), (VI), сложных эфиров оксимов камфары (VIIa–н, п–с), (VIIIa–г), (IXa–г).

Соединение	$[\alpha]_D^{20}$, град	Запах
(IV)	0	Мясной, животный, с оттенком картофеля и жареного лука
(V)	-42.1	Мясной, с фруктово-камфарной нотой и валериановым оттенком
(VI)	+42.2	Камфарный, сладкий, с оттенком ягод калины с пряной нотой
(VIIa)	0	Слабый фруктово-ягодный с клюквенно-винным оттенком
(VIIб)	0	Древесно-камфарный с амбровой нотой
(VIIв)	0	Яркий ягодный с рябиново-клюквенным оттенком и нотой горечи
(VIIг)	0	Сладкой клюквы с легкой нотой кожи персика
(VIIд)	0	Красных ягод с древесно-холодящей нотой
(VIIе)	0	Винно-ягодный с камфарно-травяной нотой
(VIIж)	0	Интенсивный ягодно-фруктовый, ноты клюквы и айвы
(VIIз)	0	Кислых фруктов, нота зеленого яблока
(VIIи)	0	Несильный фруктово-ягодный с нотой спелого яблока
(VIIк)	0	Несильный фруктово-древесный, животнo-мускусная нота
(VIIл)	0	Водоросли, озона, морского бриза с фруктово-цветочной нотой
(VIIм)	0	Древесно-камфарный с мускусной нотой
(VIIн)	0	Древесно-камфарный с анисовой нотой
(VIIп)	0	Древесно-кожаный с камфарно-амбровым оттенком
(VIIр)	0	Мягкий ягодно-камфарный с дымной нотой
(VIIс)	0	Пряный, камфарно-травяной, смолистая нота
(VIIIa)	-38.4	Камфарно-древесный, хвойная нота
(VIIIб)	-37.0	Древесно-камфарный, нота кислых фруктов
(VIIIв)	-27.6	Древесно-ягодный, нота ягод калины с камфарным оттенком
(VIIIг)	-27.7	Древесно-камфарный, сладкая нота кожи
(IXa)	+39.1	Камфарно-древесный, мускусная нота
(IXб)	+38.5	Кислых ягод с оттенком мускуса
(IXв)	+26.9	Зеленых и кислых фруктов с мускусной нотой
(IXг)	+27.2	Фруктово-древесный с кожаной нотой персика

В УФ спектрах сложных эфиров оксимов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (VIIa-ц, VIIa-г, IXa-г) присутствует максимум поглощения в области 208 нм (ϵ 4000), обусловленный наличием фрагмента (C=N-O).

В ПМР спектрах сложных эфиров оксимов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (VIIa-ц, VIIa-г, IXa-г) сигналы (Me) бициклической системы камфары проявляются в виде трех характерных синглетов в области 0.78-1.20 м. д., сигнал (CH) – в виде синглета в области 2.20-2.30 м. д.

В ИК, УФ и ПМР спектрах сложных эфиров оксимов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (VIIa-ц, VIIa-г, IXa-г) присутствовали характеристические полосы поглощения и соответствующие сигналы протонов, подтверждающие ожидаемое строение сложноэфирных фрагментов [234, 235].

Ряд полученных соединений обладает привлекательным и выраженным ароматом с различными интенсивными оттенками (**Таблица 31**). Особенно интересными являются соединения (VIIв-и), обладающие ягодно-фруктовыми ароматами с различными нотами. В указанных эфирах при увеличении алкильного радикала наблюдалось усиление аромата от ягодного до фруктового. Дальнейшее увеличение алкильного радикала в соединениях (VIIк-с) приводило к исчезновению фруктово-ягодного запаха и к появлению древесного аромата с камфарными нотами и различными оттенками. При этом интенсивность запаха уменьшается. В этом ряду особенно привлекательными являются соединения (VIIл, п), обладающие модными запахами озона и сладкой кожи. Эфиры (VIIо, т-ч) из-за низкой их летучести и малой упругости паров, запахом не обладают.

Очень интересным фактом для парфюмерии является появление выраженной мускусной ноты в эфирах *D*-(+)-камфары (IXa-г), в отличие от древесно-камфарных нот в аналогичных эфирах *L*-(-)-камфары (VIIa-г) или ягодно-фруктовых нот в эфирах *D,L*-камфары (VIIa-г). Следует отметить, что наличие сладковатых нот ароматов у *D*-энантиомеров эфиров (IXa-г) и отсутствие их в ароматах *L*-энантиомеров эфиров (VIIa-г) хорошо коррелирует с наличием и отсутствием этих нот в запахах исходных оксимов (VI) и (V), соответственно, что по-видимому, обусловлено спецификой взаимодействия 3-х (Me)-групп бициклической системы камфары с обонятельными рецепторами [7-9].

В медицине применяют *D*-(+)- и *L*-(-)-камфару, рацемическую *D,L*-камфару допускают лишь для наружного применения из-за повышенной токсичности ввиду химических загрязнений.

Фармакологи рассматривают камфару, как важный представитель аналептических средств. При введении под кожу растворы камфары в растительном масле тонизируют дыхательный центр, стимулируют сосудодвигательный центр. Камфара оказывает также непосредственное действие на сердечную мышцу, усиливая обменные процессы в ней и повышая её чувствительность к влиянию симпатических нервов. Под влиянием камфары суживаются периферические кровеносные сосуды. Камфара способствует отделению мокроты. Возможно, что камфара ингибирует агрегацию тромбоцитов, в связи с чем она рекомендована к применению для улучшения микроциркуляции. Противозудное действие камфары, возможно, связано с тем, что она, как и ментол, избирательно активирует холодовые рецепторы.

В начале XX века считали, что терапевтическое действие оказывает только натуральная *D*-(+)-камфара, затем было доказано, что синтетические продукты – *L*-(-)-камфара и рацемическая *D,L*-камфара не имеют существенного различия с действием натуральной формы. Камфара улучшает альвеолярную вентиляцию, лёгочный кровоток и функцию миокарда. Применяют растворы камфары в комплексной терапии при острой и хронической сердечной недостаточности, коллапсе, при угнетении дыхания, пневмонии и других инфекционных заболеваниях, при отравлениях снотворными и наркотическими средствами в качестве антидота [328].

Сложные эфиры оксидов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (VIIa-г, VIIa-г, IXa-г). 0.01 Моль оксидов *D,L*-, *D*-(+)- и *L*-(-)-камфары (IV-VI) смешивали с 0.01 моль ангидрида карбоновой кислоты. Смесь герметически закрывали и периодически перемешивали путем встряхивания, оставляли при температуре 20-23°C на 24-48 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали гексаном. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Сушили CaCl₂. Растворитель удаляли при пониженном давлении (p = 20-35 мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Остаток вакуумировали (p = 2·10⁻² мм рт. ст.).

Сложные эфиры оксидов *D,L*-камфары (VIIд-ц). 0.01 Моль оксидов *D,L*-камфары (IV) растворяли в 50 мл абсолютного бензола. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой,

продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 20\text{--}35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше $25\text{--}30^\circ\text{C}$. Соединения (VIII, о, с-у, х-ч) кристаллизовали из гексана.

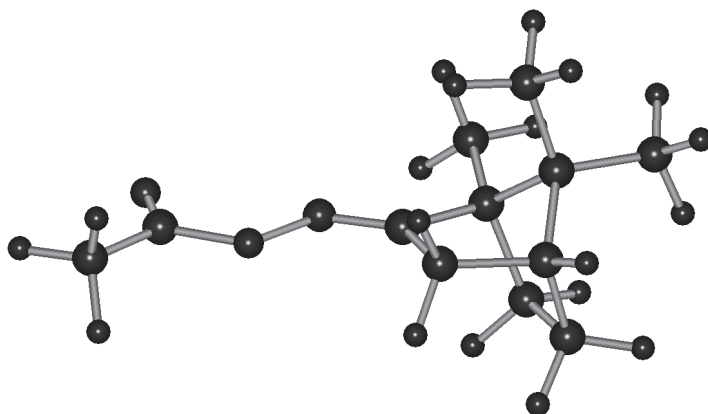


Рис. 29. МПДП ПМЗ модель соединения (VIIIa),
теплота образования $H_f = -50.6$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.6$ Дб.

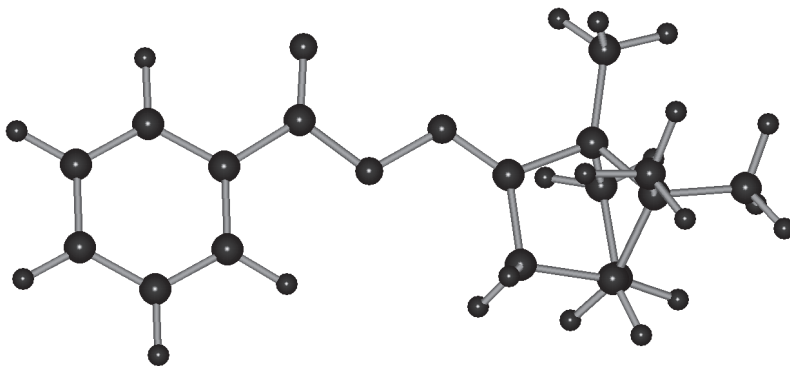


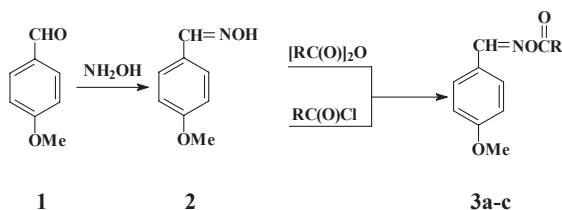
Рис. 30. МПДП ПМЗ модель соединения (VIIc),
теплота образования $H_f = -14.2$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.6$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 5.8. изложены в работе [150].

5.9. Синтез сложных эфиров оксима анисового альдегида

Анисовый альдегид (4-метоксибензальдегид, *обетин*, **1**) содержится в анисовом, фенхелевом и многих других эфирных маслах, обладает запахом мимозы, цветов боярышника с нотой сирени, широко используется во многих парфюмерных композициях, отдушках и пищевых ароматизаторах [6].

В работе [329] описано получение широкого гомологического ряда сложных эфиров **3а-с** на основе *анти*-изомера оксима анисового альдегида **2**. Сложные эфиры оксима анисового альдегида **3а-с** синтезировали взаимодействием оксима анисового альдегида **2** с ангидридами алкилкарбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты (эфиры **3а-г**) или с хлорангидридами алкил-, циклоалкил- и арилкарбоновых кислот в присутствии пиридина (эфиры **3д-с**). Выходы сложных эфиров оксима анисового альдегида **3а-с** составили 80-90%.



R = CH₃ **а**, C₂H₅ **б**, CH₃(CH₂)₂ **в**, (CH₃)₂CH **г**, CH₃(CH₂)₃ **д**, (CH₃)₂CHCH₂ **е**, (CH₃)₃C **ж**, CH₃(CH₂)₄ **з**, CH₃(CH₂)₅ **и**, CH₃(CH₂)₆ **к**, CH₃(CH₂)₇ **л**, CH₃(CH₂)₈ **м**, цикло-C₆H₁₁ **н**, 1-Ad **о**, C₆H₅ **п**, CH₃O **р**, C₂H₅O **с**.

Строение синтезированных соединений **2**, **3а-с** подтвердили данные элементного анализа, криоскопическое определение молекулярной массы, данные ИК и ПМР спектров. По данным ЯМР ¹H-спектроскопии, чистота полученных соединений – 97±1%. Результаты анализа и определения молекулярной массы всех синтезированных соединений отвечали вычисленным.

Органолептическую оценку ароматов синтезированных оксима анисового альдегида **2** и сложных эфиров оксима анисового альдегида **3а-с** провел Дегустационный совет при аккредитованной контрольно-аналитической лаборатории ООО «Тереза-Интер» (г. Москва).

Таблица 32.

Органолептическая оценка ароматов соединений 2, 3а-с.

Соединение	Запах
2	Слабый, цветочно-ягодный. Ноты жасмина, нарцисса, клюквы, калины.
3а	Цветочный, сладкий. Нота сирени с ванильно-пудровым оттенком.
3б	Цветочно-фруктовый. Нота сирени, розы с оттенком красного яблока.
3в	Фруктово-ягодный. Нота красного яблока и сливы с оттенком клюквы и калины.
3г	Ягодный. Нота брусники и клюквы с цветочно-ванильным оттенком.
3д	Ягодный. Нота клюквы с ванильно-сливочным оттенком.
3е	Ягодный. Нота сахарной клюквы.
3ж	Ягодный. Нота сахарной брусники.
3з	Ягодный. Запах кислой калины с нотой белого вина.
3и	Ягодный. Запах спелой калины со сладкой нотой.
3к	Ягодно-фруктовый. Нота клюквы и голубики с яблочно-ванильным оттенком.
3л	Ягодно-сливочный. Ноты голубики, черники со сливочно-древесным оттенком.
3м	Фруктово-сливочный. Ноты красного яблока, сливы с ванильно-сливочным оттенком.
3н	Фруктово-цветочный, парфюмерный. Ноты киви, вишни с оттенком жасмина и смолистой розы.
3о	Цветочный, парфюмерный с легкой фруктовой нотой. Ноты жасмина, иланг-иланга, розы с сливово-пудровым оттенком.
3п	Цветочный, парфюмерный. Ноты сирени, жасмина с мускусно-животным оттенком.
3р	Цветочный. Ноты сирени и ландыша с пудровым оттенком.
3с	Цветочный. Ноты сирени и розы с ванильно-пудровым оттенком.

В (Таблице 32) приведены среднестатистические данные дегустации ароматов чистых соединений. Из результатов, приведенных в (Таблице 32) следует, что все полученные соединения представляют большой интерес для возможного использования их в производстве парфюмерных композиций и пищевых ароматизаторов, для применения в кондитерской и ликеро-водочной промышленности. Особенно интересны и перспективны соединения **3д-3ж**, **3к** и **3л**, поскольку они обладают яркими и характерными ароматами лесных ягод –

брусники, клюквы, голубики и черники. Указанные ароматы популярны и всегда востребованы на рынке пищевых ароматизаторов. Поскольку из существующего ассортимента душистых веществ и эфирных масел проблематично создать ароматизаторы, приближенные к натуральному аромату вышеуказанных ягод, соединения **3д-3ж**, **3к** и **3л** могут решить проблему создания ярких ягодных ароматов для пищевой промышленности.

Интересна зависимость аромата синтезированных соединений от строения. При увеличении алкильного заместителя у соединений **3а-3е** и **3з-3м**, наблюдается переход от цветочного к фруктовому, затем к ягодному аромату и последующее усиление ягодно-сливочных нот. В соединениях **3и-3п**, при замене алкильных радикалов на циклические, проявляется и усиливается парфюмерный цветочный аромат.

Физико-химические характеристики индивидуального *анти*-изомера оксима анисового альдегида **2**, имевшего т.пл. 64-65°C и синтезированного из анисового альдегида **1** по стандартной методике, соответствовали литературным данным [208].

Сложные эфиры оксима анисового альдегида 3а-г. 0.01 Моль *анти*-изомера оксима анисового альдегида **2** и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты растворяли в 30 мл абсолютного бензола. К полученному раствору добавляли 1 каплю 47%-ной HClO_4 . Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали бензолом. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 10\text{-}15$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – бензол.

***анти*-4-Метоксифенилметаналь-*O*-ацетилоксим 3а.** Выход 89%, d_{20}^{20} 1.2277, n_D^{20} 1.5500. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3102, 3080, 3040, 3008 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2964, 2938, 2916, 2841 (CH_{Alk}); 1763 (C=O); 1606 (C=N); 1600, 1573, 1513, 1463, 1367 (Ar); 1305, 1259, 1205, 1172, 1112, 1028 (C-O); 835 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.10 (с, CH_3), 3.72 (с, CH_3O), 6.65-7.70 (м, C_6H_4), 8.18 (с, HC=N).

***анти*-4-Метоксифенилметаналь-*O*-пропионилоксим 3б.** Выход 84%, т.пл. 43-44°C. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3098, 3080, 3070, 3055, 3009 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2986, 2970, 2936, 2905, 2880, 2840 (CH_{Alk}); 1762 (C=O); 1609 (C=N); 1600, 1569, 1513, 1460, 1422, 1352 (Ar); 1314, 1257, 1218, 1180, 1073 (C-O); 880, 844, 824

(CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.13 (т, CH₃), 2.48 (к, CH₂), 3.82 (с, CH₃O), 6.75-7.75 (м, C₆H₄), 8.27 (с, HC=N).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-бутироилоксим 3в. Выход 80%, т.пл. 38-40°C. C₁₂H₁₅NO₃. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3100, 3070, 3055, 3009 (=CH и CH_{Ar}); 2963, 2940, 2900, 2875, 2840 (CH_{Alk}); 1763 (C=O); 1605 (C=N); 1600, 1569, 1512, 1460, 1421, 1360 (Ar); 1305, 1255, 1172, 1136, 1080, 1026 (C-O); 880, 834 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0.90 (т, CH₃), 1.74 (м, CH₂), 2.42 (к, CH₂), 3.81 (с, CH₃O), 6.75-7.75 (м, C₆H₄), 8.26 (с, HC=N).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-изобутироилоксим 3г. Выход 84%, d₂₀²⁰ 1.0374, n_D²⁰ 1.5348. C₁₂H₁₅NO₃. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3100, 3070, 3045, 3009 (=CH и CH_{Ar}); 2976, 2937, 2915, 2877, 2840 (CH_{Alk}); 1759 (C=O); 1607 (C=N); 1600, 1571, 1515, 1469, 1422, 1387 (Ar); 1312, 1256, 1173, 1128, 1098, 1029 (C-O); 858, 834, 745 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.23 (д, (CH₃)₂C), 2.66 (м, CH), 3.77 (с, CH₃O), 6.70-7.75 (м, C₆H₄), 8.25 (с, HC=N).

Сложные эфиры оксима анисового альдегида 3д-с. 0.01 Моль *анти*-изомера оксима анисового альдегида **2** растворяли в 50 мл абсолютного бензола. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали бензолом. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Сушили CaCl₂. Растворитель удаляли при пониженном давлении (p = 10-15 мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – бензол.

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-валероилоксим 3д. Выход 89%, d₂₀²⁰ 1.0026, n_D²⁰ 1.5432. C₁₃H₁₇NO₃. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3100, 3080, 3070, 3040, 3010 (=CH и CH_{Ar}); 2960, 2934, 2873, 2840 (CH_{Alk}); 1763 (C=O); 1606 (C=N); 1600, 1571, 1514, 1465, 1421, 1346 (Ar); 1311, 1256, 1172, 1144, 1093, 1029 (C-O); 834 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0.87 (т, CH₃), 1.15-1.90 (м, (CH₂)₂), 2.29 (т, CH₂), 3.74 (с, CH₃O), 6.70-7.65 (м, C₆H₄), 8.20 (с, HC=N). Рис. 31.

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-изовалероилоксим 3е. Выход 87%, d₂₀²⁰ 1.0734, n_D²⁰ 1.5315. C₁₃H₁₇NO₃. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3100, 3080, 3045, 3004 (=CH и CH_{Ar}); 2962, 2936, 2918, 2873, 2841 (CH_{Alk}); 1762 (C=O); 1606 (C=N); 1600,

1572, 1514, 1465, 1422, 1363 (Ar); 1305, 1285, 1258, 1216, 1172, 1157, 1090, 1029 (C-O); 835 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0.92 (д, (CH₃)₂C), 1.20-2.60 (м, CH), 2.17 (с, CH₂), 3.67 (с, CH₃O), 6.60-7.65 (м, C₆H₄), 8.16 (с, HC=N).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-пивалоилоксим 3ж. Выход 85%, т.пл. 40-41°C. C₁₃H₁₇NO₃. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3100, 3080, 3070, 3055, 3040, 3020, 3009 (=CH и CH_{Ar}); 2977, 2963, 2934, 2870, 2842 (CH_{Alk}); 1746 (C=O); 1607 (C=N); 1600, 1568, 1513, 1460, 1430, 1360 (Ar); 1312, 1259, 1176, 1123, 1109, 1027 (C-O); 889, 832 835 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.29 (с, (CH₃)₃C), 3.81 (с, CH₃O), 6.75-7.75 (м, C₆H₄), 8.29 (с, HC=N).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-капроилоксим 3з. Выход 82%, d₂₀²⁰ 0.9842, n_D²⁰ 1.5350. C₁₄H₁₉NO₃. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3100, 3080, 3040, 3007 (=CH и CH_{Ar}); 2957, 2933, 2871, 2861, 2840 (CH_{Alk}); 1764 (C=O); 1606 (C=N); 1600, 1572, 1514, 1465, 1420, 1350 (Ar); 1306, 1257, 1216, 1172, 1144, 1094, 1030 (C-O); 885, 834 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0.90 (т, CH₃), 1.20-1.95 (м, (CH₂)₃), 2.44 (т, CH₂), 3.82 (с, CH₃O), 6.75-7.75 (м, C₆H₄), 8.27 (с, HC=N).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-энантоилоксим 3и. Выход 80%, т.пл. 49-50°C. C₁₅H₂₁NO₃. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3100, 3080, 3045, 3015 (=CH и CH_{Ar}); 2955, 2945, 2927, 2870, 2857 (CH_{Alk}); 1763 (C=O); 1610 (C=N); 1600, 1572, 1515, 1465, 1418, 1360 (Ar); 1313, 1292, 1254, 1234, 1179, 1137, 1106, 1025 (C-O); 881, 839, 820 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0.90 (т, CH₃), 1.10-2.00 (м, (CH₂)₄), 2.45 (т, CH₂), 3.83 (с, CH₃O), 6.75-7.80 (м, C₆H₄), 8.28 (с, HC=N).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-каприлоилоксим 3к. Выход 86%, т.пл. 34-35°C. C₁₆H₂₃NO₃. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3099, 3070, 3010 (=CH и CH_{Ar}); 2953, 2924, 2870, 2856 (CH_{Alk}); 1763 (C=O); 1606 (C=N); 1600, 1580, 1512, 1460, 1420, 1370 (Ar); 1304, 1256, 1172, 1133, 1099, 1026 (C-O); 895, 835 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0.85 (т, CH₃), 1.05-1.97 (м, (CH₂)₅), 2.41 (т, CH₂), 3.79 (с, CH₃O), 6.75-7.75 (м, C₆H₄), 8.24 (с, HC=N).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-пеларгоилоксим 3л. Выход 85%, т.пл. 39-40°C. C₁₇H₂₅NO₃. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3100, 3080, 3070, 3060, 3040, 3011 (=CH и CH_{Ar}); 2954, 2926, 2869, 2853 (CH_{Alk}); 1752 (C=O); 1607 (C=N); 1600, 1570, 1511, 1465, 1423, 1380 (Ar); 1310. 1300, 1257, 1224, 1180, 1135, 1114, 1030 (C-O); 897, 832 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0.88 (т, CH₃), 1.12-1.95 (м, (CH₂)₆), 2.45 (т, CH₂), 3.84 (с, CH₃O), 6.65-7.75 (м, C₆H₄), 8.28 (с, HC=N).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-каприноилоксим 3м. Выход 88%, т.пл. 39-40°C. $C_{18}H_{27}NO_3$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3100, 3085, 3075, 3060, 3040, 3011 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2955, 2919, 2869, 2850, 2840 (CH_{Alk}); 1754 ($C=O$); 1609 ($C=N$); 1600, 1571, 1514, 1471, 1417, 1379, 1355 (Ar); 1315, 1288, 1256, 1211, 1180, 1135, 1116, 1070, 1057, 1030 ($C-O$); 897, 845, 832 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 0.86 (т, CH_3), 1.20-1.30 (м, $(CH_2)_6$), 1.70 (к, CH_2), 2.43 (т, CH_2), 3.81 (с, CH_3O), 6.90-7.66 (м, C_6H_4), 8.27 (с, $HC=N$).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-циклогексанметаноилоксим 3н. Выход 90%, т.пл. 83-84°C. $C_{15}H_{19}NO_3$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3099, 3085, 3070, 3040, 3027, 3009 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2929, 2900, 2853 (CH_{Alk}); 1737 ($C=O$); 1607 ($C=N$); 1600, 1570, 1513, 1465, 1449, 1420, 1365 (Ar); 1258, 1202, 1176, 1153, 1119, 1026 ($C-O$); 831 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 1.20-2.05 (м, C_6H_{10}), 2.44 (м, CH), 3.82 (с, CH_3O), 6.90-7.70 (м, C_6H_4), 8.29 (с, $HC=N$).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-(1-адамантан)метаноилоксим 3о. Выход 90%, т.пл. 116-117°C. $C_{19}H_{23}NO_3$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3097, 3080, 3070, 3055, 3045, 3020, 3006 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2934, 2905, 2885, 2850, 2824 (CH_{Alk}); 1736 ($C=O$); 1606 ($C=N$); 1600, 1567, 1512, 1453, 1425, 1344 (Ar); 1254, 1207, 1175, 1101, 1057, 1045, 1023 ($C-O$); 895, 833 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 1.50-2.20 (м, $C_{10}H_{15}$), 3.83 (с, CH_3O), 6.80-7.75 (м, C_6H_4), 8.30 (с, $HC=N$).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-бензоилоксим 3п. Выход 90%, т.пл. 95-96°C. $C_{15}H_{13}NO_3$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3097, 3075, 3065, 3045, 3035, 3011 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2970, 2934, 2855, 2840 (CH_{Alk}); 1735 ($C=O$); 1607 ($C=N$); 1600, 1571, 1514, 1452, 1422, 1355 (Ar); 1253, 1220, 1173, 1082, 1064, 1025 ($C-O$); 870, 833, 701, 682 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.87 (с, CH_3O), 6.85-8.25 (м, C_6H_4 и C_6H_5), 8.49 (с, $HC=N$). Рис. 32.

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-(метилкарбонат)оксим 3р. Выход 81%, т.пл. 84-85°C. $C_{10}H_{11}NO_4$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3100, 3088, 3070, 3060, 3040, 3011 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2970, 2958, 2910, 2844 (CH_{Alk}); 1764 ($C=O$); 1607 ($C=N$); 1600, 1573, 1514, 1442, 1350 (Ar); 1256, 1180, 1113, 1029 ($C-O$); 899, 866, 833, 774 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 3.83 (с, CH_3O), 3.90 (с, CH_3O), 6.80-7.80 (м, C_6H_4), 8.27 (с, $HC=N$).

анти-4-Метоксифенилметаналь-О-(этилкарбонат)оксим 3с. Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1099, n_D^{20} 1.5440. $C_{11}H_{13}NO_4$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3100, 3075, 3060, 3040, 3010 ($=CH$ и CH_{Ar}); 2983, 2938, 2912, 2841 (CH_{Alk}); 1774 ($C=O$); 1606 ($C=N$); 1600,

1573, 1514, 1444, 1422, 1398, 1369, 1347 (Ar); 1304, 1258, 1235, 1173, 1112, 1028 (C-O); 854, 835, 778 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.30 (т, CH₃), 3.76 (с, CH₃O), 4.26 (к, CH₂), 6.70-7.75 (м, C₆H₄), 8.19 (с, HC=N). Рис. 33.

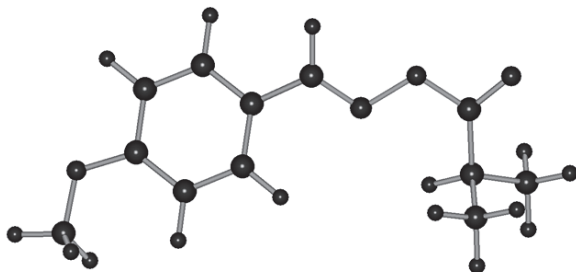


Рис. 31. МПДП ПМЗ модель соединения **3д**,
теплота образования $H_f = -55.7$ кКал/моль; дипольный момент $D = 4.3$ Дб.

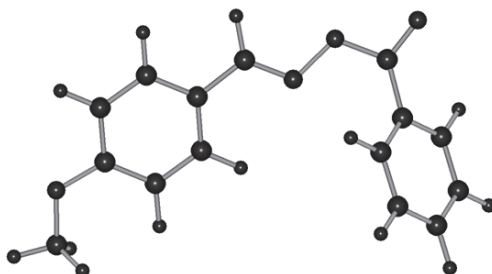


Рис. 32. МПДП ПМЗ модель соединения **3п**,
теплота образования $H_f = -10.3$ кКал/моль; дипольный момент $D = 4.6$ Дб.

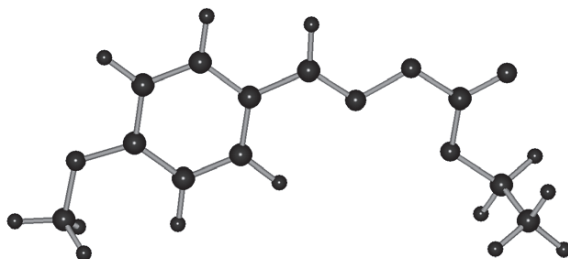
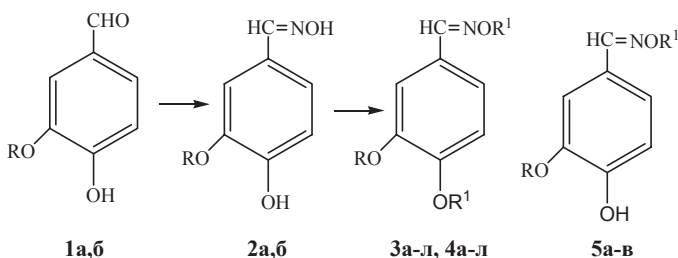


Рис. 33. МПДП ПМЗ модель соединения **3с**,
теплота образования $H_f = -88.5$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.8$ Дб.
Более подробно материалы подглавы 5.9. изложены в работе [329].

5.10. Синтез сложных эфиров оксимов ванилина и ваниляля

Оксимы ванилина и ваниляля **2a,б**, полученные из ванилина и ваниляля **1a,б** являются удобными и доступными синтонами в синтезе новых биологически активных соединений и душистых веществ, могут использоваться в качестве реагентов-хелатообразователей [315, 317].

Исходные оксимы ванилина и ваниляля **2a,б** были получены из ванилина и ваниляля **1a,б**, путем нагревания спиртового раствора соединений **1a,б**, гидрохлорида гидроксилamina и бикарбоната натрия, в соответствии с литературными данными [208].



1, 2, R = Me **a**, Et **б**; **3**, R = Me, **4**, R = Et; R¹ = Me(CH₂)_nC(O), n = 0 **a**, **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) **a**, Me(CH₂)₆C(O) **б**; R = Et, R¹ = Me(CH₂)₆C(O) **в**.

Сложные эфиры оксимов ванилина и ваниляля **3a-л, 4a-л** были получены при взаимодействии оксимов **2a,б** 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 **3a-л, 4a-л** достигал 80-96%. Следует отметить, что гидроксильные группы оксимов **2a,б** более реакционноспособные, чем фенольные. При соотношении реагентов 1:1:1 в тех же условиях образуются фенолоэфиры оксимов **5a-в** с выходом 88-92%.

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

В ИК спектрах сложных эфиров оксимов **3a-л, 4a-л, 5a-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 $\text{C}=\text{O}$ в области 1780-1750 см^{-1} ; деформационных колебаний $\text{C}-\text{O}$ 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-и, л, 4а-и, 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. (CH_3) и квартета около 4.10 м.д. (CH_2). Протоны ароматического ядра (C_6H_3) 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. (C_6H_3 и $2\text{C}_6\text{H}_5$). Сигнал протона $\text{HC}=\text{N}$ 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 квартетов – в области 2.40-2.90 м.д. (2CH_2).

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 $\text{CH}_2\text{C(O)O}$ групп в области 2.30-2.80 м.д. В спектрах **3з,и, 4з,и** сигналы Me_2C проявляются в виде двух дублетов в области 0.90-1.40 м.д. В эфирах монохлоруксусной кислоты **3л, 4л** присутствуют сигналы протонов двух $\text{ClCH}_2\text{C(O)O}$ 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 Л 40/250 мкм II степени активности по Брокману, нейтральный, элюент – смесь бензола с гексаном (1:1). Использованные 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. $C_{12}H_{13}NO_5$. *M*: найдено 243.4, вычислено 251.2.

2-Метокси-1-пропилокси-4-(N-пропилоксииминометил)бензол 3б. Выход 92%, т. пл. 61-62°C. $C_{14}H_{17}NO_5$. *M*: найдено 264.7, вычислено 279.3.

1-н-Бутилокси-4-(N-н-бутилоксииминометил)-2-метоксибензол 3в. Выход 87%, т. пл. 52-53°C. $C_{16}H_{21}NO_5$. *M*: найдено 291.4, вычислено 307.3.

1-н-Валерилокси-4-(N-н-валерилоксииминометил)-2-метоксибензол 3г. Выход 94%, d_{20}^{20} 1.1244, n_D^{20} 1.5208. $C_{18}H_{25}NO_5$. *M*: найдено 326.5, вычислено 335.4.

1-н-Капроилокси-4-(N-н-капроилоксииминометил)-2-метоксибензол 3д. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.1036, n_D^{20} 1.5188. $C_{20}H_{29}NO_5$. *M*: найдено 347.8, вычислено 363.5.

2-Метокси-1-н-энантоилокси-4-(N-н-энантоилоксииминометил)бензол 3е. Выход 95%, d_{20}^{20} 1.0995, n_D^{20} 1.5090. $C_{22}H_{33}NO_5$. *M*: найдено 373.6, вычислено 391.5.

1-н-Каприлоилокси-4-(N-н-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-Бутилокси-4-(N-и-бутилоксииминометил)-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-Валерилокси-4-(N-и-валерилоксииминометил)-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-этоксibenзол 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-этоксibenзол 4б. Выход 93%, т. пл. 67-68°C. $C_{15}H_{19}NO_5$. *M*: найдено 275.4, вычислено 293.3.

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

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

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

1-изо-Валерилокси-4-(N-и-валерилоксииминометил)-2-этоксibenзол 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-этоксibenзол 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-этоксibenзол 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-Каприлоилоксииминометил)-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-Каприлоилоксииминометил)-2-этоксibenзол 5в. Выход 88%, т. пл. 79-80°C. $C_{17}H_{25}NO_4$. *M*: найдено 285.9, вычислено 307.4.

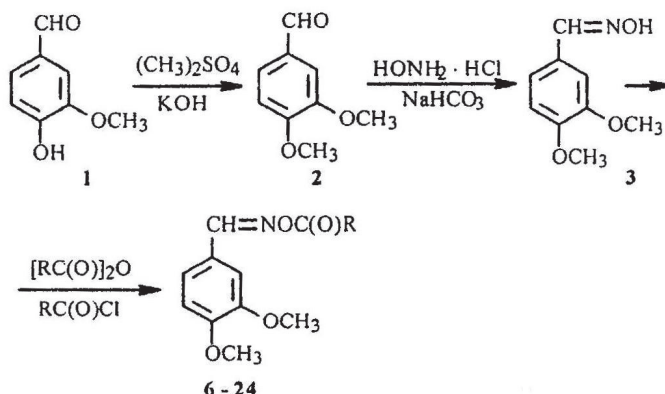
Более подробно материалы подглавы 5.10. изложены в работе [148].

5.11. Синтез сложных эфиров оксима вератрового альдегида

Вератровый альдегид (3,4-диметоксибензальдегид) **2** содержится в небольших количествах в эфирном масле *Cymbopogon javanesis*, обладает стойким приятным древесным запахом с нотами ванили и гелиотропа. Вератровый альдегид используют в небольшом числе парфюмерных композиций, отдушек и в пищевых ароматизаторах [6], применяют в качестве полупродукта при получении некоторых лекарственных препаратов и крастиелей [205].

В работах [153, 154] описано получение широкого гомологического ряда сложных эфиров оксима вератрового альдегида **6-24**, полученных на основе доступного промышленного сырья – ванилина **1** [163, 164, 166, 168, 169]. Вератровый альдегид **2** получали метилированием ванилина **1** с помощью Me_2SO_4 в присутствии КОН по реакции Шотен-Баумана [206]. В работе [154] представлена более удобная и упрощенная методика синтеза по сравнению с литературными данными [330], позволяющую получать вератровый альдегид **2** высокой степени чистоты с выходом 90%. Взаимодействием **2** с гидросиламином был синтезирован оксим вератрового альдегида **3** с выходом 92% по методике, аналогичной [331].

Сложные эфиры оксима вератрового альдегида **6-24** получали взаимодействием **3** с ангидридами алкилкарбоновых кислот **4a-г** в абсолютном бензоле в присутствии каталитических количеств 57%-ной HClO_4 или с хлорангидридами алкил- или арилкарбоновых кислот **5a-п** в присутствии пиридина. Синтез проводили при 20-23°C в течение 24-36 ч. Процесс заключался в простом смешении соответствующих реагентов и протекал без применения интенсивного охлаждения и перемешивания. Сложные эфиры оксима вератрового альдегида **6-24**, полученные с выходом 82-92%, представляют собой бесцветные вязкие жидкости или кристаллические вещества (кристаллизующиеся из смеси бензола с гексаном). Сложные эфиры **6-24** не нуждаются в дополнительной очистке, не содержат примесей исходных соединений, бензола или пиридина и пригодны для непосредственного применения в парфюмерной и пищевой промышленности [174]. Чистота полученных соединений по данным ПМР спектроскопии составила 97-98%. Эфиры **6-24** хорошо хранятся при температуре ниже +5°C в отсутствие кислорода воздуха и света. Строение синтезированных соединений **6-24** было подтверждено данными элементного анализа, определением молекулярной массы, данными ИК и ПМР спектров.



R = Me (6), Et (7), Pr (8), MeCH (9), Bu (10), MeCHCH₂ (11), Me(CH₂)₄ (12), Me(CH₂)₅ (13), Me(CH₂)₆ (14), Me(CH₂)₇ (15), Me(CH₂)₈ (16), Me(CH₂)₁₁ (17), цикло-C₆H₁₁ (18), C₆H₅ (19), C₆H₅(CH₂)₂ (20), C₆H₅MeCHCH₂ (21), транс-C₆H₅CH=CH (22), MeO (23), EtO (24).

Таблица 33.

Органолептическая оценка ароматов соединений 3, 6-24.

Продукт	Аромат
3	ванильно-ягодный, древесная нота
6	ванильно-древесный, с ягодно-цветочной нотой
7	ванильно-сливочный
8	масляный, с ванильно-древесной нотой
9	ягодный, с нотой сладкой клюквы
10	ягодный, с цитрусовой нотой и пудровым оттенком
11	ягодный, со сладкой нотой ягод калины
12	ягодно-масляный, с нотой сыра
13	молочный, с ванильно-ягодной нотой
14	молочно-ванильный, с нотой свежести
15	сливочно-ванильный, с пыльной нотой
16	кремово-ванильный, с пряной нотой
17	ванильно-пряный, с древесной нотой
18	гвоздично-древесный
19	гвоздично-сливочный
20	гвоздично-сливочный, с ягодной нотой
21	гвоздично-древесный, с нотой грейфрута
22	гвоздично-цветочный, с ванильной нотой
23	гвоздично-ванильный
24	ванильно-гвоздичный, со сливочно-ягодной нотой.

Результаты анализа и определения молекулярной массы методом криоскопии в бензоле $[M]$ всех синтезированных соединений отвечали вычисленным. Определение молекулярной массы по значению молекулярного иона $[M]^+$, по данным масс-спектрометрии, не удалось из-за низкой термостабильности соединений **6-24**.

В ИК спектрах сложных эфиров оксима вератрового альдегида **6-24** присутствовали полосы поглощения (CH_{Ar}) в области 3100-3000, (CH_{Alk}) – 3000-2800, (C=O) – 1770-1730, (C=N) – 1675-1665, (Ar) – 1600-1360, (C-O) – 1300-1000, (CH_{Ar}) – 880-620 cm^{-1} .

В ПМР спектрах сложных эфиров оксима вератрового альдегида **6-24** можно выделить сигналы протонов метоксильных групп, наблюдавшихся в виде двух синглетов в области 3.90-4.10, сигналы ароматических протонов – в виде мультиплета в области 6.70-7.50 м. д., сигналы протона HC=N – в виде синглета в области 8.20-8.30 м. д.

В ИК и ПМР спектрах сложных эфиров оксима вератрового альдегида **6-24** присутствовали характеристические полосы поглощения и соответствующие сигналы протонов, подтверждающие ожидаемое строение сложноэфирных фрагментов [234, 235].

Органолептическая оценка ароматов соединений **3, 6-24** была 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 10%-ных спиртовых растворов (в 96%-ном пищевом этаноле марки «Люкс», ГОСТ Р 51652-2000) чистых продуктов соединений **3, 6-24** приведены в (Таблице 33).

Сложные эфиры оксима вератрового альдегида **6-24** обладают оригинальными ароматами с различными оттенками и могут быть использованы для создания ягодных, молочно-сливочных, ванильных и древесно-пряных ароматов. Интересен факт зависимости аромата от структуры эфирной группы: при увеличении алифатического радикала в эфирах **6-17** запах изменялся от ванильно-древесного до молочно-сливочного с ягодными нотами; замена алифатического кислотного остатка на циклический у эфиров **18-21** приводила к появлению выраженного гвоздичного аромата с различными оттенками.

Физико-химические характеристики синтезированных вератрового альдегида **2** и оксима вератрового альдегида **3** соответствовали литературным данным [6, 208, 330, 331].

Вератровый альдегид 2. 14 г 90%-ного КОН растворяли в 210 мл воды. К охлажденному до 20-23°C полученному раствору при интенсивном перемешивании добавляли 0.2 моль ванилина **1**. После растворения всего ванилина к полученному раствору в один прием прибавляли 22 мл Me_2SO_4 , реакцию смесь перемешивали 6 ч при 20-23°C, после чего перемешивание прекращали, смесь охлаждали до 5°C и оставляли на 10-12 ч. Выпавший кристаллический осадок вератрового альдегида **2** отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством воды и сушили на воздухе. Выход продукта составил 90%.

Оксим вератрового альдегида 3. 0.21 Моль вератрового альдегида **2**, 0.27 моль гидрохлорида гидроксилamina, 0.28 моль бикарбоната натрия и 75 мл 96%-ного этанола кипятили 1 ч с обратным холодильником, затем реакцию смесь выливали в стакан с 300 мл воды, охлаждали до 5°C и оставляли на 10-12 ч. Выпавший кристаллический осадок оксима вератрового альдегида **3** отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством воды и сушили на воздухе. Выход продукта составил 90%.

Сложные эфиры оксима вератрового альдегида 6-9. 0.01 Моль оксима вератрового альдегида **3** и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты **4a-g** растворяли в 30 мл абсолютного бензола. К полученному раствору добавляли 1 каплю 47%-ной HClO_4 . Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали бензолом. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 10-15$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – бензол.

N-Ацетилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 6. Выход 88%, т. пл. 43-44°C. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. M 218.6.

N-Пропионилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 7. Выход 85%, т. пл. 61-62°C. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. M 226.6.

N-Бутирилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 8. Выход 87%, т. пл. 63-64°C. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_4$. M 240.8.

***N*-изо-Бутилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 9.** Выход 86%, т. пл. 50-51°C. $C_{13}H_{17}NO_4$. *M* 242.3.

Сложные эфиры оксима вератрового альдегида 10-24. 0.01 Моль оксима вератрового альдегида **3** растворяли в 50 мл абсолютного бензола. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты **5а-п**. Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали бензолом. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором $NaHCO_3$. Сушили $CaCl_2$. Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 10-15$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – бензол.

***N*-Валероилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 10.** Выход 82%, т. пл. 62-63°C. $C_{14}H_{19}NO_4$. *M* 253.7.

***N*-изо-Валероилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 11.** Выход 84%, d_{20}^{20} 1.0813, n_D^{20} 1.5480. $C_{14}H_{19}NO_4$. *M* 255.1.

***N*-Капроилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 12.** Выход 88%, т. пл. 41-42°C. $C_{15}H_{21}NO_4$. *M* 266.2.

***N*-Энантиоилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 13.** Выход 86%, т. пл. 44-45°C. $C_{16}H_{23}NO_4$. *M* 281.4.

***N*-Каприлоилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 14.** Выход 84%, т. пл. 47-48°C. $C_{17}H_{25}NO_4$. *M* 290.5.

***N*-Пеларгоилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 15.** Выход 85%, т. пл. 40-41°C. $C_{18}H_{27}NO_4$. *M* 309.6.

***N*-Каприноилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 16.** Выход 85%, т. пл. 42-43°C. $C_{19}H_{29}NO_4$. *M* 329.4.

***N*-Тридеканилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 17.** Выход 87%, т. пл. 56-57°C. $C_{22}H_{35}NO_4$. *M* 360.8.

***N*-Циклогексилметаноилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 18.** Выход 88%, т. пл. 50-51°C. $C_{16}H_{21}NO_4$. *M* 283.4. Рис. 34.

***N*-Бензоилоксиимино-3,4-диметоксифенилметан 19.** Выход 88%, т. пл. 110-111°C. $C_{16}H_{15}NO_4$. *M* 280.0. Рис. 35.

***N*-(3-Фенилпропионил)оксиимино-3,4-диметоксифенилметан 20.** Выход 88%, т. пл. 55-56°C. $C_{18}H_{19}NO_4$. *M* 302.7.

***N*-(3-Фенилбутирил)оксинино-3,4-диметоксифенилметан 21.** Выход 87%, d_{20}^{20} 1.1692, n_D^{20} 1.5795. $C_{19}H_{21}NO_4$. M 318.3.

***N*-транс-Циннамоилоксинино-3,4-диметоксифенилметан 22.** Выход 87%, d_{20}^{20} 1.0484, n_D^{20} 1.6110. $C_{18}H_{17}NO_4$. M 303.8.

***N*-3,4-Диметоксифенилметаниминометилкарбонат 23.** Выход 84%, т. пл. 49-50°C. $C_{11}H_{13}NO_5$. M 230.9.

***N*-3,4-Диметоксифенилметаниминоэтилкарбонат 24.** Выход 85%, т. пл. 54-55°C. $C_{12}H_{15}NO_5$. M 246.2.

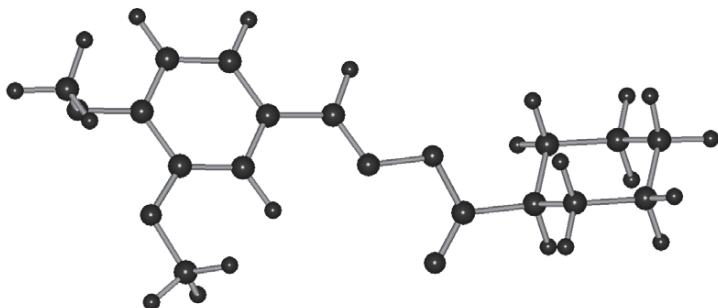


Рис. 34. МПДП ПМЗ модель соединения **18**,
теплота образования $H_f = -93.7$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.6$ Дб.

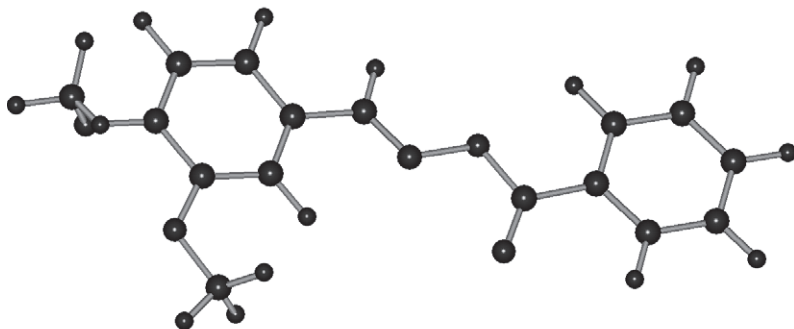
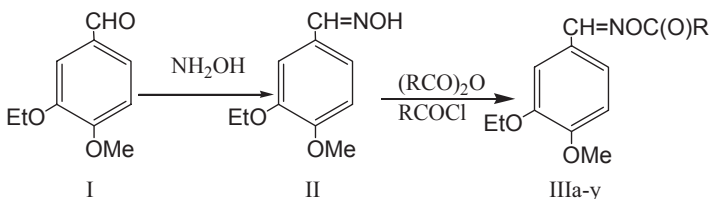


Рис. 35. МПДП ПМЗ модель соединения **19**,
теплота образования $H_f = -41.7$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.5$ Дб.
Более подробно материалы подглавы 5.11. изложены в работах [153, 154].

5.12. Синтез сложных эфиров оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида

В работах [332, 333] описано получение широкого гомологического ряда сложных эфиров оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (IIIa-y).

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), C₅H₁₁ (з), C₆H₁₃ (и), C₇H₁₅ (к), BuEtCH (л), C₈H₁₇ (м), C₉H₁₉ (н), C₁₂H₂₅ (о), *цикло*-C₆H₁₁ (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 ПМР спектров. По данным ПМР спектроскопии, чистота полученных соединений – 94±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 (CH_{аром.}) в области 3100-3000, (CH_{алиф.}) – 3000-2800, (C=O) – 1770-1730, (C=N) – 1675-1666, (C=C_{аром.}) – 1600-1360, (C-O) – 1300-1000, (CH_{аром.}) – 880-620 см⁻¹.

В ПМР 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 ПМР спектрах соединений (IIIа-у) присутствовали соответствующие сигналы, характеризующие сложноэфирные фрагменты.

Синтезированные соединения (I, II, IIIа-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 (IIIа-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 HClO_4 . 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 NaHCO_3 , сушили CaCl_2 . 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-этанонил оксим (IIIа). Выход 85%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 108-109°C. Найдено, %: С 60.98; Н 6.53; N 5.61. *M* 231. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 60.75; Н 6.37; N 5.90. *M* 237.25.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-пропанонил оксим (IIIб). Выход 83%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 70-71°C. Найдено, %: С 61.75; Н 6.88; N 5.14. *M* 244. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 62.14; Н 6.82; N 5.57. *M* 251.28.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-бутанонил оксим (IIIв). Выход 82%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 42-43°C. Найдено, %: С 63.88; Н 7.34; N 4.80. *M* 258. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 63.38; Н 7.22; N 5.28. *M* 265.30.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид О-изо-бутанонил оксим (IIIг). 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. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 63.38; Н 7.22; N 5.28. *M* 265.30.

Сложные эфиры оксимов 4-метокси-3-этоксibenзальдегида (IIIд-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 NaHCO_3 , сушили CaCl_2 . 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 *O*-пентаноилоксим (IIIд). Выход 89%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 43-44°C. Найдено, %: С 64.91; Н 7.24; N 4.73. *M* 272. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 64.50; Н 7.58; N 5.01. *M* 279.33.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид *O*-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. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 64.50; Н 7.58; N 5.01. *M* 279.33.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид *O*-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. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 64.50; Н 7.58; N 5.01. *M* 279.33.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид *O*-гексаноилоксим (IIIз). Выход 85%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 34-35°C. Найдено, %: С 65.84; Н 8.18; N 4.36. *M* 286. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 65.51; Н 7.90; N 4.77. *M* 293.36.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид *O*-гептаноилоксим (IIIи). Выход 88%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 46-47°C. Найдено, %: С 66.67; Н 8.36; N 4.05. *M* 299. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 66.43; Н 8.20; N 4.56. *M* 307.38.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид *O*-октаноилоксим (IIIк). Выход 90%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 43-44°C. Найдено, %: С 67.69; Н 8.74; N 4.08. *M* 314. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 67.26; Н 8.47; N 4.36. *M* 321.41.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид *O*-(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. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 67.26; Н 8.47; N 4.36. *M* 321.41.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид *O*-нонаноилоксим (IIIм). Выход 92%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 47-48°C. Найдено, %: С 68.39; Н 8.93; N 3.72. *M* 328. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 68.03; Н 8.71; N 4.18. *M* 335.44.

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид *O*-деканоилоксим (IIIн). Выход 87%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 57-58°C. Найдено, %: С 69.07; Н 9.12; N 3.74. *M* 337. $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 68.74; Н 8.94; N 4.01. *M* 349.46.

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

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид *O*-циклогексилкарбонилloxим (Шп). Выход 86%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 66-67°C. Найдено, %: C 67.11; H 7.70; N 4.13. M 291. $C_{17}H_{23}NO_4$. Вычислено, %: C 66.86; H 7.59; N 4.59. M 305.37. Рис. 36.

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

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

4-Метокси-3-этоксibenзальдегид *O*-метоксикарбонилloxим (Шт). Выход 82%, бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 111-112°C. Найдено, %: C 57.23; H 6.21; N 5.19. M 243. $C_{12}H_{15}NO_5$. Вычислено, %: C 56.91; H 5.97; N 5.53. M 253.25.

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

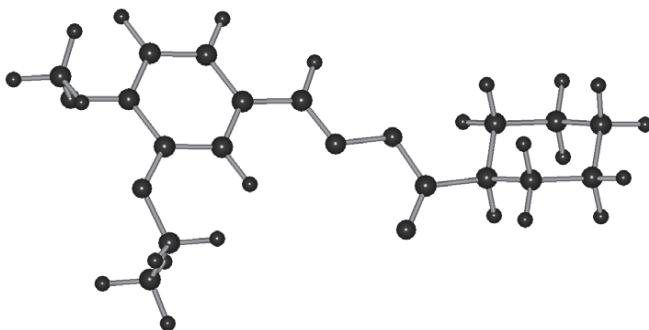


Рис. 36. МПДП ПМЗ модель соединения (Шп),
теплота образования $H_f = -99.6$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.2$ Дб.
Более подробно материалы подглавы 5.12. изложены в работах [332, 333].

5.13. Синтез сложных эфиров оксима жасморанжа

Альдегид жасморанж [2-метил-3-(4-толил)пропаналь **1**] обладает ярким фруктово-бальзамическим запахом с нотами арбуза и зелени, широко используется в парфюмерных композициях и отдушках [6].

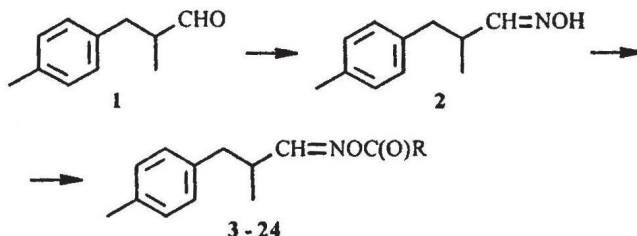
В работе [151] описано получение широкого гомологического ряда сложных эфиров оксима жасморанжа **3-24**. Сложные эфиры оксима жасморанжа **3-24** синтезировали взаимодействием оксима жасморанжа **2** с ангидридами алкилкарбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты (соединения **3-6**) или с хлорангидридами алкил- и арилкарбоновых кислот в присутствии пиридина (соединения **7-25**). Выходы сложных эфиров оксима жасморанжа **3-24** составили 82-91%.

Полученные сложные эфиры оксима жасморанжа **3-24**, являющиеся производными арилатифатического альдегида **1**, в отличие от сложных эфиров на основе оксимов кетонов [149], чувствительны к нагреванию. При кипячении растворов соединений **3-24** в гексане они количественно претерпевали отщепление соответствующих карбоновых кислот [334] и превращались в 1-(4-толил)-2-цианопропан **25** с выходом 98-100%.

Строение синтезированных соединений **2-25** подтвердили данные элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектров и криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле. По данным ПМР спектроскопии чистота полученных соединений составляла 98±1%. Результаты анализа и определения молекулярной массы всех синтезированных соединений отвечали вычисленным значениям.

Органолептическая оценка ароматов соединений **2-25** была 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 10%-ных спиртовых растворов (в 96%-ном пищевом этаноле марки «Люкс», ГОСТ Р 51652-2000) чистых продуктов соединений **2-25** приведены в (Таблице 34). Свежая арбузно-фруктовая нота, присутствующая в большинстве синтезированных соединений, актуальна и перспективна в современных тенденциях парфюмерии.



R = Me (3); Et (4); Pr (5); Me₂CH (6); Me(CH₂)₃ (7); Me₂CHCH₂ (8);
 Me₃C (9); Me(CH₂)₄ (10); Me(CH₂)₅ (11); Me(CH₂)₆ (12);
 Me(CH₂)₇ (13); Me(CH₂)₈ (14); Me(CH₂)₁₁ (15); Me(CH₂)₁₆ (16);
 цикло-C₆H₁₁ (17); C₆H₅ (18); C₆H₅CH₂ (19); C₆H₅(CH₂)₂ (20);
 C₆H₅CHMeCH₂ (21); *транс*-C₆H₅CH=CH (22); MeO (23); EtO (24).

Таблица 34.
Органолептическая оценка ароматов соединений 2-25.

Соединение	Запах
2	Легкий, фруктово-ягодный, ноты груши, вишни, жасмина
3	Фруктово-цветочный, ноты арбуза, вишни, сирени, с модным пудровым оттенком
4	Фруктовый, свежий, ноты арбуза, банана, ананаса, анисовый оттенок
5	Фруктовый, тяжелый, нота сливочного масла с сырным оттенком
6	Масляно-пряный, ноты топленого масла, сыра и кумина
7	Фруктово-пряный со сливочной нотой
8	Фруктово-ягодный, ноты ананаса и клубники
9	Ягодно-цветочный, ноты гардении, розы и клубники, модный косметический оттенок
10	Ягодно-фруктовый, ноты спелого яблока, арбуза, облепихи и клюквы
11	Ягодно-фруктовый с цветочным оттенком. Ноты черники, лесных ягод, зеленого яблока и герани
12	Ягодно-фруктовый с винно-пряным оттенком. Анисо-арбузная нота
13	Ягодно-пряный с нотой алого винограда
14	Слабый, ягодный, ноты красного винограда, малины с пудрово-металлической нотой
15	Слабый, с легким ароматом семечек арбуза
16	Слабый, цветочно-фруктовый, древесно-ирисовая нота
17	Фруктовый, альдегидный, арбузно-грушевый, с винной нотой
18	Фруктовый, пряный, арбузный с нотой стиракса
19	Фруктово-медовый, арбузный, с нотой мирры и циветта
20	Сладкий, пряный, с химическим оттенком
21	Фруктово-пряный, ноты аниса, меда, огуречный оттенок
22	Арбузно-пряный, нота озона и стиракса
23	Цветочно-фруктовый, нота цикламена, арбуза, аниса
24	Цветочно-арбузный, с молочно-сырной нотой
25	Древесно-фруктовый, с пряной нотой бензойной смолы и корицы и с медовым сладким оттенком

Оксим жасморанжа 2. 0.21 моль жасморанжа 1, 0.27 моль гидрохлорида гидроксилamina, 0.28 моль бикарбоната натрия и 75 мл 96%-ного этанола кипятили 1 ч с обратным холодильником, затем реакционную смесь выливали в стакан с 300 мл воды, охлаждали до 5°C и оставляли на 10-12 ч. Выпавший кристаллический осадок оксима жасморанжа 2 отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством воды и сушили на воздухе. Выход продукта составил 95%, т. пл. 33-34°C. C₁₁H₁₅NO. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3264 (ОН); 3090, 3075, 3020, 3004 (=CH и CH_{Ar}); 2966, 2923, 2872 (CH_{Alk}); 1640 (C=N); 1515, 1455, 1377 (Ar); 959, 943 (N-O); 860, 840, 803, 750, 720 (CH_{Ar}). УФ спектр (λ_{max}, ε): 216 (5000). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.06 (м, Me), 2.35 (с, Me), 2.50-2.95 (м, CH₂ и CH), 6.95-7.20 (м, C₆H₄), 7.39 (д, HC=N).

Сложные эфиры оксима жасморанжа 3-6. 0.01 Моль оксима жасморанжа **2** и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты растворяли в 30 мл гексана. К полученному раствору добавляли 1 каплю 47%-ной HClO_4 . Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали гексаном. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 30\text{-}45$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – бензол.

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-ацетилоксим 3. Выход 89%, d_{20}^{20} 1.0637, n_D^{20} 1.5120. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3040, 3021, 3004 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2980, 2925, 2878, 2862 (CH_{Alk}); 1763 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1516, 1456, 1370 (Ar); 1244, 1208 ($\text{C}-\text{O}$); 875, 845, 803, 765, 745 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.32 (м, Me), 2.35 (с, Me и Me), 2.60-3.00 (м, CH_2 и CH), 6.95-7.20 (м, C_6H_4), 7.58 (д, $\text{HC}=\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-пропионилоксим 4. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0470, n_D^{20} 1.5105. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3040, 3021, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2979, 2939, 2925, 2879, 2870 (CH_{Alk}); 1766 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1515, 1460, 1380 (Ar); 1145, 1070 ($\text{C}-\text{O}$); 865, 804, 745 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.05-1.40 (м, Me и Me), 2.31 (с, Me), 2.10-3.05 (м, 2CH_2 и CH), 6.95-7.15 (м, C_6H_4), 7.58 (д, $\text{HC}=\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-бутироилоксим 5. Выход 87%, d_{20}^{20} 0.9771, n_D^{20} 1.5115. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3040, 3020, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2967, 2933, 2875 (CH_{Alk}); 1766 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1515, 1458, 1380 (Ar); 1149, 1080 ($\text{C}-\text{O}$); 850, 803, 754 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.85-1.30 (м, Me и Me), 1.77 (к, CH_2), 2.32 (с, Me), 2.15-3.08 (м, 2CH_2 и CH), 6.90-7.15 (м, C_6H_4), 7.58 (д, $\text{HC}=\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-изобутироилоксим 6. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.0630, n_D^{20} 1.5080. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3040, 3020, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2975, 2933, 2876 (CH_{Alk}); 1764 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1516, 1458, 1485 (Ar); 1121, 1098 ($\text{C}-\text{O}$); 845, 830, 802, 757 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.12 (м, Me), 1.20 (д, Me_2), 2.30 (с, Me), 2.45-3.05 (м, CH_2 и 2CH), 6.90-7.15 (м, C_6H_4), 7.58 (д, $\text{HC}=\text{N}$).

Сложные эфиры оксима жасморанжа 7-24. 0.01 Моль оксима жасморанжа **2** растворяли в 50 мл абсолютного гексана. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали гексаном. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Сушили CaCl₂. Растворитель удаляли при пониженном давлении (p = 30-45 мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – бензол.

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-валероилоксим 7. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0334, n_D^{20} 1.5100. C₁₆H₂₃NO₂. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3040, 3020, 3003 (=CH и CH_{Ar}); 2961, 2931, 2873 (CH_{Alk}); 1765 (C=O); 1631 (C=N); 1516, 1457, 1479 (Ar); 1148, 1092 (C-O); 877, 855, 802, 754 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.89 (т, Me), 1.12 (м, Me), 1.20-1.80 [м (CH₂)₂], 2.32 (с, Me), 2.00-3.02 (м, 2CH₂ и CH), 6.90-7.20 (м, C₆H₄), 7.58 (д, HC=N).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-изовалероилоксим 8. Выход 89%, d_{20}^{20} 1.1073, n_D^{20} 1.5075. C₁₆H₂₃NO₂. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3040, 3020, 3003 (=CH и CH_{Ar}); 2962, 2931, 2873 (CH_{Alk}); 1765 (C=O); 1631 (C=N); 1516, 1457, 1479 (Ar); 1154, 1090 (C-O); 876, 855, 802, 754 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.92 (д, Me₂C), 1.12 (м, Me), 1.20-1.40 (м CH₂), 2.32 (с, Me), 1.90-3.05 (м, CH₂ и 2CH), 6.90-7.15 (м, C₆H₄), 7.58 (д, HC=N).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-пивалоилоксим 9. Выход 86%, d_{20}^{20} 0.9121, n_D^{20} 1.4960. C₁₆H₂₃NO₂. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3040, 3021, 3003 (=CH и CH_{Ar}); 2976, 2932, 2875 (CH_{Alk}); 1754 (C=O); 1631 (C=N); 1516, 1457, 1379 (Ar); 1150, 1111 (C-O); 876, 855, 802, 755 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.10 (м, Me), 1.28 (с, Me₃C), 2.34 (с, Me), 2.55-3.02 (м, CH₂ и CH), 6.90-7.15 (м, C₆H₄), 7.60 (д, HC=N).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-капроилоксим 10. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.0088, n_D^{20} 1.5070. C₁₇H₂₅NO₂. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3040, 3020, 3003 (=CH и CH_{Ar}); 2958, 2930, 2872, 2861 (CH_{Alk}); 1766 (C=O); 1631 (C=N); 1516, 1458, 1379 (Ar); 1149, 1093 (C-O); 871, 803, 755 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000).

Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.90 (т, Ме), 1.12 (м, Ме), 1.15-1.90 [м (CH₂)₃], 2.32 (с, Ме), 2.10-3.00 (м, 2CH₂ и CH), 6.90-7.20 (м, C₆H₄), 7.58 (д, HC=N).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-энантоилоксим 11. Выход 92%, d_{20}^{20} 0.9936, n_D^{20} 1.5065. C₁₈H₂₇NO₂. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3040, 3020, 3003 (=CH и CH_{Ar}); 2957, 2930, 2872, 2859 (CH_{Alk}); 1766 (C=O); 1631 (C=N); 1516, 1458, 1379 (Ar); 1149, 1096 (C-O); 871, 855, 803, 755 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.91 (т, Ме), 1.12 (м, Ме), 1.10-1.90 [м (CH₂)₄], 2.32 (с, Ме), 2.10-3.00 (м, 2CH₂ и CH), 6.90-7.20 (м, C₆H₄), 7.58 (д, HC=N).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-каприлоилоксим 12. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.9820, n_D^{20} 1.4980. C₁₉H₂₉NO₂. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3040, 3020, 3003 (=CH и CH_{Ar}); 2956, 2928, 2870, 2857 (CH_{Alk}); 1766 (C=O); 1631 (C=N); 1516, 1458, 1378 (Ar); 1142, 1096 (C-O); 877, 855, 802, 754 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.89 (т, Ме), 1.13 (м, Ме), 1.08-1.90 [м (CH₂)₅], 2.32 (с, Ме), 2.10-3.05 (м, 2CH₂ и CH), 6.90-7.20 (м, C₆H₄), 7.58 (д, HC=N).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-пеларгонилоксим 13. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9750, n_D^{20} 1.4850. C₂₀H₃₁NO₂. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3040, 3020, 3002 (=CH и CH_{Ar}); 2955, 2926, 2870, 2856 (CH_{Alk}); 1766 (C=O); 1631 (C=N); 1516, 1458, 1378 (Ar); 1143, 1099 (C-O); 880, 855, 802, 754 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.89 (т, Ме), 1.13 (м, Ме), 1.02-1.90 [м (CH₂)₆], 2.32 (с, Ме), 2.08-3.05 (м, 2CH₂ и CH), 6.90-7.20 (м, C₆H₄), 7.58 (д, HC=N).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-каприноилоксим 14. Выход 92%, d_{20}^{20} 0.9916, n_D^{20} 1.4970. C₂₁H₃₃NO₂. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3040, 3020, 3002 (=CH и CH_{Ar}); 2955, 2926, 2870, 2855 (CH_{Alk}); 1767 (C=O); 1631 (C=N); 1516, 1458, 1378 (Ar); 1141, 1101 (C-O); 878, 855, 802, 754 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.89 (т, Ме), 1.13 (м, Ме), 1.00-1.88 [м (CH₂)₆], 2.33 (с, Ме), 2.08-3.04 (м, 2CH₂ и CH), 6.90-7.18 (м, C₆H₄), 7.58 (д, HC=N).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-тридеcanoилоксим 15. Выход 86%, d_{20}^{20} 0.9845, n_D^{20} 1.4860. C₂₄H₃₉NO₂. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3040, 3020, 3002 (=CH и CH_{Ar}); 2953, 2924, 2852 (CH_{Alk}); 1767 (C=O); 1631 (C=N); 1516, 1459, 1378 (Ar); 1140, 1104 (C-O); 876, 850, 804, 745, 720 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.88 (т, Ме), 1.12 (м, Ме), 1.00-1.90 [м (CH₂)₁₀], 2.32 (с, Ме), 2.06-3.04 (м, 2CH₂ и CH), 6.90-7.20 (м, C₆H₄), 7.58 (д, HC=N).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-стеароилоксим 16. Выход 89%, т. пл. 37-38°C. C₂₉H₄₉NO₂. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3040, 3020, 3002 (=CH и CH_{Ar});

2954, 2918, 2850 (CH_{Alk}); 1752 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1516, 1459, 1378 (Ar); 1472 (CH_2); 1145, 1102 ($\text{C}-\text{O}$); 876, 845, 802, 750, 720 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.88 (т, Me), 1.12 (м, Me), 1.00-1.92 [$\text{m}(\text{CH}_2)_{15}$], 2.32 (с, Me), 2.06-3.04 (м, 2CH_2 и CH), 6.90-7.20 (м, C_6H_4), 7.58 (д, $\text{HC}=\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-циклогексанметаноил оксим 17. Выход 89%, d_{20}^{20} 1.1037, n_D^{20} 1.5245. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3040, 3020, 3002 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2931, 2856 (CH_{Alk}); 1762 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1515, 1451, 1379 (Ar); 1151, 1107 ($\text{C}-\text{O}$); 876, 848, 803, 755, 720 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.80-2.10 (м, C_6H_{11}), 1.12 (м, Me), 2.33 (с, Me), 2.45-3.10 (м, CH_2 и CH), 6.90-7.22 (м, C_6H_4), 7.61 (д, $\text{HC}=\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-бензоил оксим 18. Выход 84%, d_{20}^{20} 1.0845, n_D^{20} 1.5185. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3070, 3045, 3033, 3020, 3004 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2981, 2935, 2926, 2876, 2856 (CH_{Alk}); 1720 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1516, 1479, 1454, 1380 (Ar); 1276, 1110 ($\text{C}-\text{O}$); 855, 817, 792, 775, 755, 730, 715, 682 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (15000), 218 (13000), 250 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.20 (м, Me), 2.36 (с, Me), 2.60-3.05 (м, CH_2 и CH), 7.00-8.15 (м, C_6H_5 и C_6H_4), 7.60 (д, $\text{HC}=\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-фенилацетилоксим 19. Выход 87%, d_{20}^{20} 1.0838, n_D^{20} 1.5265. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3070, 3045, 3033, 3020, 3004 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2981, 2935, 2926, 2876, 2856 (CH_{Alk}); 1720 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1516, 1479, 1454, 1380 (Ar); 1276, 1110 ($\text{C}-\text{O}$); 855, 817, 792, 775, 755, 730, 715, 682 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 210 (6000), 216 (6000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.20 (м, Me), 2.36 (с, Me), 2.60-3.05 (м, CH_2 и CH), 3.84 (с, CH_2), 7.05-7.55 (м, C_6H_5 и C_6H_4), 7.60 (д, $\text{HC}=\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-(3-фенилпропионил)оксим 20. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.1314, n_D^{20} 1.5375. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3048, 3026, 3002 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2978, 2925, 2872, 2860 (CH_{Alk}); 1764 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1601, 1516, 1498, 1454, 1379 (Ar); 1181, 1121 ($\text{C}-\text{O}$); 877, 855, 803, 752, 700 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 212 (9000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.30 (м, Me), 2.35 (с, Me), 2.55-3.15 [$\text{m}(\text{CH}_2)_2$, CH_2 и CH], 6.90-7.35 (м, C_6H_5 и C_6H_4), 7.59 (д, $\text{HC}=\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-(3-фенилбутироил)оксим 21. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.0650, n_D^{20} 1.5260. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3049, 3024, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2979, 2925, 2876, 2865 (CH_{Alk}); 1764 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1516, 1497, 1454, 1380 (Ar); 1120 ($\text{C}-\text{O}$); 845, 814, 792, 770, 765, 730, 701 (CH_{Ar}). УФ

спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 213 (9000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.30 (м, Ме), 1.43 (д, Ме), 2.35 (с, Ме), 2.50-3.60 (м, 2CH_2 и 2CH), 6.90-7.30 (м, C_6H_5 и C_6H_4), 7.59 (д, $\text{HC}\equiv\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-(транс-циннамоил)оксим 22. Выход 85%, d_{20}^{20} 1.1045, n_D^{20} 1.5510. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3049, 3024, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2979, 2925, 2876, 2865 (CH_{Alk}); 1738 ($\text{C}=\text{O}$); 1636 ($\text{C}=\text{C}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1516, 1497, 1454, 1380 (Ar); 1120 ($\text{C}-\text{O}$); 845, 814, 792, 770, 765, 730, 701 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (24000), 220 (30000), 280 (28000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.22 (м, Ме), 2.36 (с, Ме), 2.60-3.05 (м, CH_2 и CH), 6.80-7.90 (м, $\text{CH}=\text{CH}$, C_6H_5 и C_6H_4), 7.60 (д, $\text{HC}\equiv\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-(метилкарбонат)оксим 23. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.1037, n_D^{20} 1.5140. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3040, 3021, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2978, 2960, 2925, 2876, 2862 (CH_{Alk}); 1778 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1516, 1454, 1380 (Ar); 1244 ($\text{C}-\text{O}$); 879, 804, 780, 745 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.32 (м, Ме), 2.34 (с, Ме), 2.55-3.00 (м, CH_2 и CH), 3.87 (с, Ме), 6.95-7.20 (м, C_6H_4), 7.58 (д, $\text{HC}\equiv\text{N}$).

2-Метил-3-(4-толил)пропаналь-О-(этилкарбонат)оксим 24. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.0948, n_D^{20} 1.5030. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3040, 3019, 3002 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2980, 2929, 2875 (CH_{Alk}); 1775 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{N}$); 1516, 1456, 1369 (Ar); 1236 ($\text{C}-\text{O}$); 843, 804, 779, 755 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 216 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.32 (м, Ме), 1.40 (т, Ме), 2.34 (с, Ме), 2.55-3.00 (м, CH_2 и CH), 4.30 (к, CH_2), 6.95-7.16 (м, C_6H_4), 7.58 (д, $\text{HC}\equiv\text{N}$).

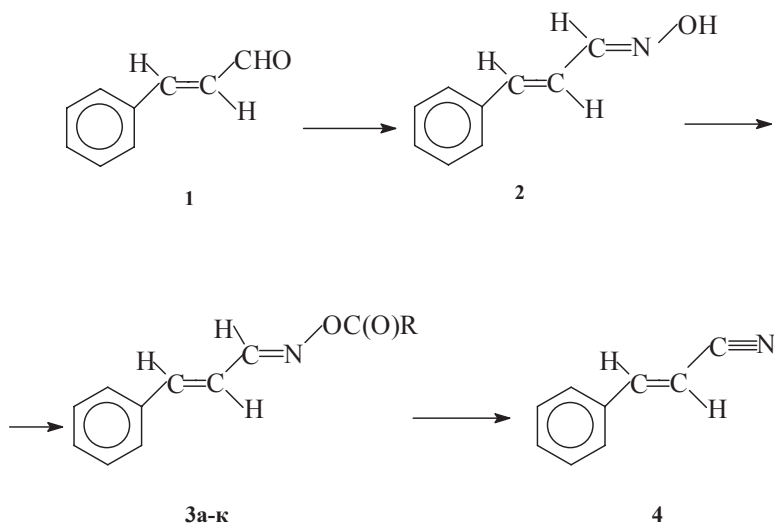
1-(4-Толлил)-2-цианопропан 25. Раствор 0.005 моль сложного эфира оксима жасморанжа **3-24** в 50 мл гексана кипятили с обратным холодильником 1 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали гексаном, органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 , сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 60\text{--}75$ мм рт. ст.). Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – гексан. Выход 98-100%, d_{20}^{20} 1.0163, n_D^{20} 1.5225. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3049, 3022, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2979, 2925, 2877, 2865 (CH_{Alk}); 2239 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1516, 1455, 1380 (Ar); 855, 816, 792, 745 (CH_{Ar}). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.35 (м, Ме), 2.35 (с, Ме), 2.65-3.05 (м, CH_2 и CH), 7.15 (с, C_6H_4).

Более подробно материалы подглавы 5.13. изложены в работе [151].

5.14. Синтез сложных эфиров оксима коричного альдегида

Коричный альдегид (*транс*-3-фенил-2-пропеналь) **1** содержится в коричном, пачуловом, розовом и некоторых других эфирных маслах, обладает пряным, бальзамическим запахом, напоминающим аромат корицы; это многотоннажный продукт химической промышленности, он широко используется в пищевых ароматизаторах, парфюмерных композициях и отдушках при дозировке до 4% [6].

В работе [335] описано получение новых сложных эфиров на основе *анти*-изомера оксима коричного альдегида **2**. Сложные эфиры *анти*-изомера оксима коричного альдегида **3а-к** синтезировали взаимодействием *анти*-изомера оксима коричного альдегида **2** с ангидридами алкилкарбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты (эфиры **3а-г**) или с хлорангидридами алкил- и 1-адамантилкарбоновых кислот в присутствии пиридина (эфиры **3д-к**). Выходы сложных эфиров оксима коричного альдегида **3а-к** составили 72-85%.



R = Me **а**, Et **б**, Pr **в**, Me₂CH **г**, Me(CH₂)₃ **д**, Me₃C **е**, Me(CH₂)₄ **ж**, Me(CH₂)₅ **з**,
Me(CH₂)₆ **и**, 1-Ad **к**.

Строение синтезированных соединений **2**, **3а-к** подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, данными ИК - и ЯМР ¹H-спектров. По данным ЯМР ¹H-спектроскопии, чистота полученных соединений составляет 95±2%. Результаты анализа и определения молекулярной массы всех синтезированных соединений отвечали вычисленным.

Сложные эфиры оксима коричневого альдегида **3а-к**, в отличие от сложных эфиров на основе оксимов кетонов, чувствительны к нагреванию [149]. При кипячении растворов соединений **3а-к** в бензоле или гексане, они претерпевают отщепление соответствующих карбоновых кислот с образованием нитрила коричневой кислоты **4**. По этой причине нам не удалось получить сложный эфир оксима коричневого альдегида и бензойной кислоты **5**. Вместо целевого продукта **5** образовывался преимущественно нитрил **4**.

Органолептическую оценку ароматов синтезированных оксима коричневого альдегида **2** и сложных эфиров оксима коричневого альдегида **3а-к** провел Дегустационный совет при аккредитованной контрольно-аналитической лаборатории ООО «Тереза-Интер» (г. Москва). В (Таблице 35) приведены среднестатистические данные дегустации ароматов чистых соединений.

Таблица 35.

Органолептическая оценка ароматов соединений **2**, **3а-к**.

Номер соединения	Запах
2	Слабый, цветочный с коричнево-пудровым оттенком
3а	Аромат натуральной корицы с древесно-пыльным оттенком
3б	Коричный, с ярким яблочно-анисовым оттенком
3в	Корично-ягодный с нотой ягод калины
3г	Корично-ягодный, с винно-анисовым оттенком
3д	Коричный, с фруктово-ягодной нотой
3е	Коричный, со сливово-смолистым оттенком
3ж	Фруктово-коричный, с масляно-древесным оттенком
3з	Фруктово-маслянный с древесной нотой
3и	Фруктово-яблочный с масляной нотой
3к	Фруктово-ягодный, дымный, с нотой облепихи

Из данных приведенных в (Таблице 35) следует, что увеличение алкильного заместителя в ряду соединений **3а-к** приводит к появлению и усилению фруктово-ягодных нот, с одновременным ослаблением и полным исчезновением коричневого аромата. При увеличении неразветвленного алифатического заместителя в соединениях **3ж-и** появляется выраженная масляная нота и ослабление

интенсивности аромата. Следует отметить стойкость ароматов синтезированных соединений, что делает их перспективными для использования в рецептурах ароматизаторов. Учитывая легкую окисляемость коричневого альдегида и коричневого масла (наиболее популярных носителей коричневого аромата в пищевых ароматизаторах), соединения **3а-е** являются перспективными компонентами для популярных пряно-фруктовых и пряно-ягодных ароматизаторов.

Физико-химические характеристики индивидуального *анти*-изомера оксима коричневого альдегида **2**, имевшего т.пл. 67-68°C и синтезированного из коричневого альдегида **1** по стандартной методике [151], соответствовали литературным данным [208].

Сложные эфиры оксима коричневого альдегида 3а-г. 0.01 Моль *анти*-изомера оксима коричневого альдегида **2** и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты растворяли в 30 мл абсолютного бензола. К полученному раствору добавляли 1 каплю 47%-ной HClO₄. Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали бензолом. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO₃. Сушили CaCl₂. Растворитель удаляли при пониженном давлении (p = 10-15 мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – (смесь бензола с гексаном, 1:1).

***анти*-3-Фенил-транс-2-пропеналь-О-ацетилоксим 3а.** Выход 72%, т. пл. 34-35°C. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3102, 3080, 3060, 3027, 3004 (=CH и CH_{Ar}); 2940, 2845 (CH_{Alk}); 1771 (C=O); 1630 (C=C); 1600, 1587, 1495, 1449, 1367 (Ar); 1202, 1001, 927 (C-O); 752, 691, 655 (=CH и CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 2.19 (с, CH₃), 6.90-8.20 (м, C₆H₅, HC=N и CH=CH). Найдено, %: C 70.03; H 5.99; N 7.12. *M* 180.1. C₁₁H₁₁NO₂. Вычислено, %: C 69.83; H 5.86; N 7.40. *M* 189.2.

***анти*-3-Фенил-транс-2-пропеналь-О-пропионилоксим 3б.** Выход 78%, d₂₀²⁰ 1.0061, n_D²⁰ 1.5488. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3102, 3080, 3061, 3028, 3004 (=CH и CH_{Ar}); 2983, 2942, 2925, 2880, 2845 (CH_{Alk}); 1763 (C=O); 1628 (C=C); 1600, 1588, 1496, 1452, 1354 (Ar); 1122, 1071, 979 (C-O); 751, 691, 655 (=CH и CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 1.06 (т, CH₃), 2.45 (к, CH₂), 6.90-8.25 (м, C₆H₅, HC=N и CH=CH). Найдено, %: C 71.24; H 6.56; N 6.43. *M* 192.5. C₁₂H₁₃NO₂. Вычислено, %: C 70.92; H 6.45; N 6.89. *M* 203.2.

анти-3-Фенил-транс-2-пропеналь-О-бутирилоксим 3в. Выход 77%, т. пл. 20-21°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3103, 3081, 3060, 3027, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2966, 2934, 2876, 2848 (CH_{Alk}); 1763 ($\text{C}=\text{O}$); 1630 ($\text{C}=\text{C}$); 1600, 1586, 1493, 1449, 1360 (Ar); 1170, 1135, 1088, 986 ($\text{C}-\text{O}$); 752, 691 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.01 (т, CH_3), 1.70 (м, CH_2), 2.34 (т, CH_2), 6.95-8.20 (м, C_6H_5 , $\text{HC}=\text{N}$ и $\text{CH}=\text{CH}$). Найдено, %: С 72.26; Н 7.14; N 6.05. M 208.7. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 71.87; Н 6.96; N 6.45. M 217.3.

анти-3-Фенил-транс-2-пропеналь-О-изобутирилоксим 3г. Выход 76%, d_{20}^{20} 1.0092, n_D^{20} 1.5568. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3103, 3082, 3060, 3027, 3002 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2976, 2936, 2877, 2846 (CH_{Alk}); 1762 ($\text{C}=\text{O}$); 1630 ($\text{C}=\text{C}$); 1600, 1584, 1493, 1449, 1360 (Ar); 1166, 1121, 1093, 984 ($\text{C}-\text{O}$); 752, 691 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.28 [д, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 2.68 (сепст, CH), 6.95-8.20 (м, C_6H_5 , $\text{HC}=\text{N}$ и $\text{CH}=\text{CH}$). Найдено, %: С 72.15; Н 7.11; N 6.21. M 210.4. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 71.87; Н 6.96; N 6.45. M 217.3.

Сложные эфиры оксима коричнеого альдегида 3д-к. 0.01 Моль оксима коричнеого альдегида **2** растворяли в 50 мл абсолютного бензола. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали бензолом. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 10-15$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – (смесь бензола с гексаном, 1:1).

анти-3-Фенил-транс-2-пропеналь-О-валерилоксим 3д. Выход 85%, т. пл. 25-26°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3103, 3082, 3061, 3028, 3005 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2958, 2931, 2872 (CH_{Alk}); 1760 ($\text{C}=\text{O}$); 1627 ($\text{C}=\text{C}$); 1600, 1585, 1494, 1449, 1360 (Ar); 1169, 1131, 1081, 985 ($\text{C}-\text{O}$); 751, 691 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.91 (т, CH_3), 1.15-1.95 (м, 2CH_2), 2.42 (т, CH_2), 6.90-8.18 (м, C_6H_5 , $\text{HC}=\text{N}$ и $\text{CH}=\text{CH}$). Найдено, %: С 72.98; Н 7.49; N 5.80. M 222.8. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 72.70; Н 7.41; N 6.06. M 231.3.

анти-3-Фенил-транс-2-пропеналь-О-пивалоилоксим 3е. Выход 83%, т. пл. 92-93°C. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3103, 3083, 3061, 3028, 3004 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2972,

2926, 2870, 2852 (CH_{Alk}); 1749 ($\text{C}=\text{O}$); 1629 ($\text{C}=\text{C}$); 1600, 1584, 1493, 1450, 1362 (Ar); 1170, 1104, 1023, 1002 ($\text{C}-\text{O}$); 751, 695 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.31 [с, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 6.95-8.22 (м, C_6H_5 , $\text{HC}=\text{N}$ и $\text{CH}=\text{CH}$). Найдено, %: С 73.02; Н 7.54; N 5.86. M 224.0. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 72.70; Н 7.41; N 6.06. M 231.3.

анти-3-Фенил-транс-2-пропеналь-О-капроилоксим 3ж. Выход 80%, d_{20}^{20} 0.9334, n_D^{20} 1.5455. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3103, 3083, 3061, 3027, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2957, 2931, 2871, 2861 (CH_{Alk}); 1764 ($\text{C}=\text{O}$); 1629 ($\text{C}=\text{C}$); 1600, 1584, 1495, 1450, 1361 (Ar); 1168, 1134, 1090, 983 ($\text{C}-\text{O}$); 751, 691 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.93 (т, CH_3), 1.15-1.98 (м, 3CH_2), 2.47 (т, CH_2), 6.88-8.20 (м, C_6H_5 , $\text{HC}=\text{N}$ и $\text{CH}=\text{CH}$). Найдено, %: С 73.90; Н 7.96; N 5.46. M 234.5. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 73.44; Н 7.81; N 5.71. M 245.3.

анти-3-Фенил-транс-2-пропеналь-О-энантоилоксим 3з. Выход 83%, d_{20}^{20} 1.0712, n_D^{20} 1.5442. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3103, 3082, 3061, 3027, 3002 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2956, 2930, 2870, 2858 (CH_{Alk}); 1766 ($\text{C}=\text{O}$); 1629 ($\text{C}=\text{C}$); 1600, 1584, 1495, 1450, 1365 (Ar); 1167, 1133, 1092, 982 ($\text{C}-\text{O}$); 751, 691 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.92 (т, CH_3), 1.15-1.90 (м, 4CH_2), 2.46 (т, CH_2), 6.88-8.20 (м, C_6H_5 , $\text{HC}=\text{N}$ и $\text{CH}=\text{CH}$). Найдено, %: С 73.90; Н 7.96; N 5.46. M 234.5. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 73.44; Н 7.81; N 5.71. M 245.3.

анти-3-Фенил-транс-2-пропеналь-О-каприлоилоксим 3и. Выход 82%, т. пл. 21-22°C. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3103, 3084, 3061, 3027, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2955, 2927, 2856 (CH_{Alk}); 1766 ($\text{C}=\text{O}$); 1629 ($\text{C}=\text{C}$); 1600, 1586, 1496, 1450, 1360 (Ar); 1155, 1131, 1094, 984 ($\text{C}-\text{O}$); 751, 691 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.91 (т, CH_3), 1.07-2.00 (м, 5CH_2), 2.43 (т, CH_2), 6.90-8.20 (м, C_6H_5 , $\text{HC}=\text{N}$ и $\text{CH}=\text{CH}$). Найдено, %: С 74.91; Н 8.49; N 4.90. M 262.8. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 74.69; Н 8.48; N 5.12. M 273.4.

анти-3-Фенил-транс-2-пропеналь-О-(1-адамантил)метаноилоксим 3к. Выход 83%, т. пл. 129-130°C. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3103, 3084, 3062, 3054, 3026, 3003 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}); 2931, 2904, 2851 (CH_{Alk}); 1743 ($\text{C}=\text{O}$); 1630 ($\text{C}=\text{C}$); 1600, 1582, 1494, 1450, 1348 (Ar); 1208, 1178, 1054, 1044, 1002, 890 ($\text{C}-\text{O}$); 752, 747, 731, 689, 677 ($=\text{CH}$ и CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.70-2.25 (м, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 6.92-8.25 (м, C_6H_5 , $\text{HC}=\text{N}$ и $\text{CH}=\text{CH}$). Найдено, %: С 78.86; Н 7.42; N 4.05. M 309.5. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 78.47; Н 7.21; N 4.36. M 321.4.

Более подробно материалы подглавы 5.14. изложены в работе [335].

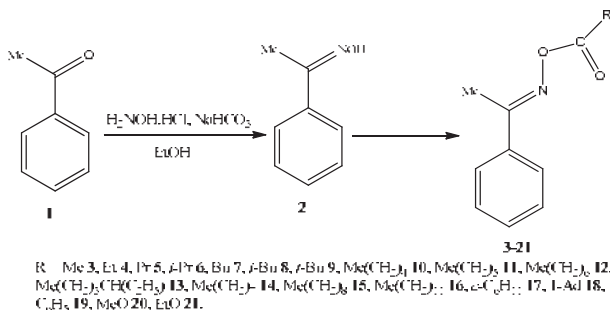
5.15. Синтез сложных эфиров оксима ацетофенона

Ацетофенон (метилфенилкетон, гипнон) **1** является природным душистым веществом, содержится в кастореуме, лабдануме, эфирном масле ириса и зеленого чая. Обладает сильным запахом с нотой мимозы, боярышника и черемухи. Ацетофенон **1** используется в качестве отдушек для мыла, моющих средств и товаров бытовой химии [6]. В промышленности ацетофенон **1** получают очисткой технического ацетофенона – отхода производства фенола и ацетона из изопропилбензола [336].

В работах [190, 337] описано получение гомологического ряда сложных эфиров на основе оксима ацетофенона **2**. Сложные эфиры оксима ацетофенона **3-21** синтезировали взаимодействием оксима ацетофенона **2** с ангидридами алкилкарбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты (эфиры **3-6**) или с хлорангидридами алкил-, циклоалкил- и арилкарбоновых кислот в присутствии пиридина (эфиры **7-21**). Выходы сложных эфиров оксима ацетофенона **3-21** составили 85-94%.

Строение синтезированных соединений **2-21** подтверждено данными элементного анализа, масс-спектрометрического определения молекулярной массы, данными ИК и ПМР спектров.

В ПМР спектрах сложных эфиров оксима ацетофенона **3-21** наблюдались следующие сигналы протонов, принадлежащих ацетофеноновому фрагменту (δ , м. д.): 3.30-3.50 (с, Me), 7.25-7.85 (м, C_6H_5). В ПМР спектрах соединений **3-21** присутствовали сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих сложноэфирных фрагментов [235]. Соединения 2-21 представляют интерес для использования в парфюмерии в качестве душистых веществ [101, 338], а при производстве товаров бытовой химии – в качестве экологически безопасных отдушек [339-344].



Физико-химические характеристики оксима ацетофенона **2**, имевшего т. пл. 59-60°C и синтезированного из ацетофенона **1** по стандартной методике [151, 241], соответствовали литературным данным [208].

Сложные эфиры оксима ацетофенона 3-6. 0.01 Моль оксима ацетофенона **2** и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты растворяли в 30 мл абсолютного эфира. К полученному раствору добавляли 1 каплю 47%-ной HClO_4 . Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 20$ -35 мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 40/100 мкм, элюент – смесь эфир : бензол, 1 : 10.

Ацетофенон-О-ацетилоксим 3. Выход 94%, т. пл. 47-48°C. Найдено, %: С 68.12; Н 6.53; N 7.58. $M^+ 177$. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 67.78; Н 6.26; N 7.90. $M 177.20$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1762 (C=O); 1616 (C=N). УФ спектр, [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-пропионилоксим 4. Выход 92%, т. пл. 79-80°C. Найдено, %: С 69.38; Н 7.04; N 6.96. $M^+ 191$. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 69.09; Н 6.85; N 7.32. $M 191.23$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1773 (C=O); 1614 (C=N). УФ спектр, [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-бутирилоксим 5. Выход 89%, т. пл. 85-86°C. Найдено, %: С 70.63; Н 7.48; N 6.50. $M^+ 205$. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 70.22; Н 7.37; N 6.82. $M 205.25$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1765 (C=O); 1614 (C=N). УФ спектр, [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-изобутирилоксим 6. Выход 92%, т. пл. 69-70°C. Найдено, %: С 70.61; Н 7.44; N 6.48. $M^+ 205$. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 70.22; Н 7.37; N 6.82. $M 205.25$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1754 (C=O); 1612 (C=N). УФ спектр, [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (13000), 245 (11000).

Сложные эфиры оксима ацетофенона 7-21. 0.01 Моль оксима ацетофенона **2** растворяли в 50 мл абсолютного эфира. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли

при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 20\text{-}35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 40/100 мкм, элюент – смесь эфир : бензол, 1 : 10.

Ацетофенон-О-валероилоксим 7. Выход 85%, т. пл. 57-58°C. Найдено, %: С 71.69; Н 8.05; N 5.99. M^+ 219. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 71.21; Н 7.81; N 6.39. M 219.28. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1767 (C=O); 1616 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм} (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-изовалероилоксим 8. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.1371, n_D^{20} 1.5260. Найдено, %: С 71.52; Н 7.96; N 6.07. M^+ 219. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 71.21; Н 7.81; N 6.39. M 219.28. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1766 (C=O); 1616 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм} (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-пивалоилоксим 9. Выход 88%, т. пл. 67-68°C. Найдено, %: С 71.44; Н 8.01; N 5.94. M^+ 219. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 71.21; Н 7.81; N 6.39. M 219.28. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1758 (C=O); 1610 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм} (\epsilon)]$: 205 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-капроилоксим 10. Выход 92%, т. пл. 58-59°C. Найдено, %: С 72.49; Н 8.34; N 5.67. M^+ 233. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 72.07; Н 8.21; N 6.00. M 219.28. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1767 (C=O); 1616 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм} (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-энантоилоксим 11. Выход 94%, т. пл. 32-33°C. Найдено, %: С 73.17; Н 8.72; N 5.29. M^+ 247. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 72.84; Н 8.56; N 5.66. M 247.33. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1767 (C=O); 1616 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм} (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (12000).

Ацетофенон-О-каприлоилоксим 12. Выход 92%, d_{20}^{20} 0.9886, n_D^{20} 1.5120. Найдено, %: С 73.90; Н 9.04; N 4.93. M^+ 261. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 73.53; Н 8.87; N 5.36. M 261.36. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1767 (C=O); 1616 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм} (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-2-этилкапроилоксим 13. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0180, n_D^{20} 1.5182. Найдено, %: С 73.85; Н 8.96; N 4.97. M^+ 261. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 73.53; Н 8.87; N 5.36. M 261.36. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1763 (C=O); 1615 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм} (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-пеларгоноил оксим 14. Выход 89%, d_{20}^{20} 0.8990, n_D^{20} 1.5112. Найдено, %: С 74.53; Н 9.21; N 4.68. M^+ 275. $C_{17}H_{25}NO_2$. Вычислено, %: С 74.14; Н 9.15; N 5.09. M 275.39. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1767 (C=O); 1618 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{max}, nm (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-каприноил оксим 15. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.1244, n_D^{20} 1.5070. Найдено, %: С 74.89; Н 9.56; N 4.47. M^+ 289. $C_{18}H_{27}NO_2$. Вычислено, %: С 74.70; Н 9.40; N 4.84. M 289.41. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1767 (C=O); 1617 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{max}, nm (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-тридеканойл оксим 16. Выход 88%, т. пл. 47-48°C. Найдено, %: С 76.28; Н 10.23; N 3.81. M^+ 331. $C_{21}H_{33}NO_2$. Вычислено, %: С 76.09; Н 10.03; N 4.23. M 331.49. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1767 (C=O); 1616 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{max}, nm (\epsilon)]$: 205 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-циклогексилметаноил оксим 17. Выход 90%, т. пл. 95-96°C. Найдено, %: С 73.87; Н 7.98; N 5.24. M^+ 245. $C_{15}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: С 73.44; Н 7.81; N 5.71. M 245.32. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1760 (C=O); 1614 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{max}, nm (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-(1-адамантил)метаноил оксим 18. Выход 91%, т. пл. 124-125°C. Найдено, %: С 77.04; Н 7.85; N 4.36. M^+ 287. $C_{19}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: С 76.73; Н 7.80; N 4.71. M 297.39. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1758 (C=O); 1614 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{max}, nm (\epsilon)]$: 207 (14000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-бензоил оксим 19. Выход 92%, т. пл. 103-104°C. Найдено, %: С 75.62; Н 5.64; N 5.47. M^+ 239. $C_{15}H_{13}NO_2$. Вычислено, %: С 75.30; Н 5.48; N 5.85. M 239.27. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1745 (C=O); 1612 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{max}, nm (\epsilon)]$: 204 (20000), 253 (18000).

Ацетофенон-О-(метилкарбонат)оксим 20. Выход 87%, т. пл. 38-39°C. Найдено, %: С 62.46; Н 5.85; N 6.81. M^+ 193. $C_{10}H_{11}NO_3$. Вычислено, %: С 62.17; Н 5.74; N 7.25. M 193.20. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1769 (C=O); 1620 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{max}, nm (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-(этилкарбонат)оксим 21. Выход 88%, т. пл. 56-57°C. Найдено, %: С 63.90; Н 6.38; N 6.34. M^+ 207. $C_{11}H_{13}NO_3$. Вычислено, %: С 63.76; Н 6.32; N 6.76. M 207.23. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1763 (C=O); 1619 (C=N). УФ спектр, $[\lambda_{max}, nm (\epsilon)]$: 206 (13000), 244 (11000).

Более подробно материалы подглавы 5.15. изложены в работах [190, 337].

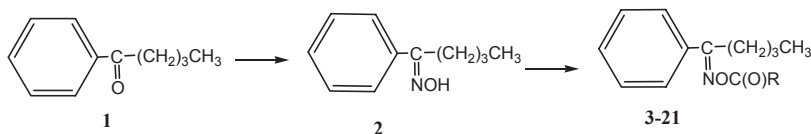
5.16. Синтез сложных эфиров оксима валерофенона

Валерофенон (*n*-бутилфенилкетон) **1** является душистым веществом, обладающим свежим фруктовым ароматом и применяется для создания ароматов клубники, персика, вишни [6]. Кроме того, валерофенон **1** в качестве структурного фрагмента входит в состав ряда алкалоидов и лекарственных препаратов, обладающих седативным и транквилизирующим действием (*пировалерон*) [5, 345].

В работе [346] оисано получение широкого гомологического ряда сложных эфиров на основе оксима валерофенона **2**. Сложные эфиры оксима валерофенона **3-21** синтезировали взаимодействием оксима валерофенона **2** с ангидридами алкилкарбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты (эфиры **3-6**) или с хлорангидридами алкил-, циклоалкил- и арилкарбоновых кислот в присутствии пиридина (эфиры **7-21**). Выходы сложных эфиров оксима валерофенона **3-21** составили 88-93%.

Строение синтезированных соединений **2-21** подтвердили данные элементного анализа, криоскопическое определение молекулярной массы, данные ИК и ПМР спектров. В ПМР спектрах сложных эфиров оксима валерофенона **3-21** наблюдались следующие сигналы протонов, принадлежавших валерофеноновому фрагменту (δ , м.д.): 0.65-0.80 (т, CH_3), 1.10-1.85 (м, CH_2CH_2), 2.80-3.15 (т, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.15-7.80 (м, C_6H_5).

Органолептическую оценку ароматов синтезированных оксима валерофенона **2** и сложных эфиров оксима валерофенона **3-21** провел Дегустационный совет при аккредитованной контрольно-аналитической лаборатории ООО «Тереза-Интер» (г. Москва). В (Таблице 36) приведены среднестатистические данные дегустации ароматов чистых соединений в виде 10% спиртового раствора.



R = CH_3 (**3**), C_2H_5 (**4**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ (**5**), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ (**6**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ (**7**), $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ (**8**), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (**9**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ (**10**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$ (**11**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ (**12**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (**13**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ (**14**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ (**15**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ (**16**), цикло- C_6H_{11} (**17**), 1-Ad (**18**), C_6H_5 (**19**), CH_3O (**20**), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (**21**).

Таблица 36.

Органолептическая оценка ароматов соединений **2-21**.

Соединение	Запах
2	Травяной, со смолисто-пряной нотой, оттенок гальбаниума
3	Свежий, травяной, с ягодно-пряным оттенком
4	Свежий, ягодно-травяной, с анисовым оттенком
5	Фруктово-травяной, с нотой ананаса и аниса
6	Фруктово-травяной, с нотами груши яблока и банана
7	Фруктово-медовый, сладкий с нотой ягод клюквы
8	Фруктово-сливочный, с ягодной нотой калины
9	Фруктово-молочный с пряной нотой
10	Ягодно-медовый, ноты калины, клюквы и ананаса
11	Ягодно-древесный, с медовой нотой яблока, груши
12	Ягодно-пудровый, нота малины
13	Слабый, пряный, с древесным оттенком
14	Сладкий, молочно-сливочный
15	Аромат молочной пенки
16	Слабый, пряный, древесно-пудровый
17	Фруктово-древесный, с пудровой нотой
18	Пряно-гвоздичный, с древесной нотой
19	Древесно-пряный
20	Ягодный, ноты брусники и клюквы
21	Ягодно-цветочный, ноты калины и рябины

Из приведенных в (Таблице 36) данных следует, что с увеличением алкильного заместителя в соединениях **3-7** наблюдается изменение запаха от травяного к ягодно-фруктовому с увеличением сладкой ноты. Введение разветвленных алкильных заместителей в соединениях **8-11** придает фруктово-ягодным ароматом сливочно-молочный оттенок, который переходит в медовый и затем модифицируется в выраженную древесную ноту. Увеличение алкильного неразветвленного заместителя в соединениях **14-16** позволяет наблюдать появление интересного молочно-сливочного аромата а, затем – ослабление интенсивности запаха. Введение пространственных циклических заместителей в соединениях **17-19** приводит к интересным древесно-пряным ароматам «восточного» типа. Введение алкокси-заместителей в соединениях **20, 21** позволяет наблюдать яркие ягодные ароматы. Синтезированные соединения являются перспективными для создания устойчивых сливочно-ягодных ароматов. Особенно перспективными являются соединения **14** и **15** для создания термоустойчивых молочно-сливочных ароматов для пищевой промышленности. Соединение **2** перспективно для использования в высшей парфюмерии, поскольку ресурсы натурального масла гальбаниума сокращаются и его цена на мировом рынке постоянно возрастает.

Гальбанум – смола, получаемая из почек, листьев и веток высокого растения гальбанума (*Ferula galbaniflua Boissier et Buhse*) - многолетнего травянистого растения, семейства Зонтичные и произрастающего главным образом в Иране и других странах Ближнего Востока. В коммерческих целях смолу добывают, делая надрезы около основания стебля. Густой сок медленно вытекает из трещин в старых стеблях. Эфирное масло стали получать из смолы методом отгонки с водяным паром с XVI в. Сначала его использовали только для медицинских целей, а с XIX в. масло и спиртовой настой смолы гальбанума стали активно применять и в парфюмерии. Эфирное масло гальбаниума, получаемое дистилляцией, имеет темно-желтый цвет и ярко выраженный аромат. В состав масла входят карвон (50% или больше), пинен, лимонен, кадинен, мирцен и кадинол. Гальбанум использовался в качестве фимиама адептами многих религий. Он упоминается и в Ветхом Завете, и в египетских папирусах. Диоскорид и другие врачи древности описывают гальбанум как растение, обладающее болеутоляющим, спазмолитическим, мочегонным и вызывающим менструацию действием. Хотя гальбанум мало используется в современной ароматерапии, он обладает значительными возможностями, особенно для лечения хронических заболеваний, таких, как ревматизм. Он ослабляет боль, особенно когда используется в виде горячих компрессов. Гальбанум полезен при медленно заживающих кожных инфекциях и воспалениях. Нарывы, фурункулы и трудно заживающие язвы, возникающие при системной волчанке, также хорошо поддаются лечению этим маслом. В гальбануме обнаружен также миристицин, обладающий галлюциногенным действием. Видимо, поэтому некоторые ароматерапевты приписывают маслу гальбанума способность влиять на психику человека. При некоторых психосоматических заболеваниях, например, для лечения приступов паники, спровоцированных стрессом, гальбанум может быть очень действенным. Считается, что он помогает справиться с клаустрофобией и агорафобией, а также для борьбы с сезонно-зависимой депрессией и для людей, вынужденных находится в замкнутом пространстве. Эфирное масло гальбанума имеет яркий, свежий запах зелени с бальзамическими и древесными оттенками, напоминающими аромат сосновой хвои. Это совершенно уникальный запах, как по своей стойкости, так и по интересному раскрытию аромата. Вначале это яркая зелень, затем аромат становится все более сложным и объемным. Воздух становится сладким, появляются бальзамические и древесные оттенки, аромат специй и затем медленно раскрываются мускусные нотки. Гальбанум не только

дает устойчивые ноты и направления «зелени» в парфюмерии, но и используется как фиксатор для ароматов. При сочетании с другими ароматами, Гальбанум добавляет к композиции нежное касание зеленых листьев. В первую очередь гальбанум используется в мужских парфюмерных композициях и мужских *афродизиаках*.

Физико-химические характеристики оксима валерофенона **2**, имевшего т.пл. 52-53°C и синтезированного из валерофенона **1** по стандартной методике [151, 241], соответствовали литературным данным [208].

Сложные эфиры оксима валерофенона 3-6. 0.01 Моль оксима валерофенона **2** и 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты растворяли в 30 мл абсолютного эфира. К полученному раствору добавляли 1 каплю 47%-ной HClO_4 . Смесь перемешивали путем встряхивания и оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 20\text{-}35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25-30°C. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – эфир : бензол (1 : 10).

Валерофенон-О-ацетилоксим 3. Выход 89%, d_{20}^{20} 0.9793, n_D^{20} 1.5227. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1770 (C=O), 1610 (C=N).

Валерофенон-О-пропионилоксим 4. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.8800, n_D^{20} 1.5230. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1764 (C=O), 1611 (C=N).

Валерофенон-О-бутирилоксим 5. Выход 89%, d_{20}^{20} 0.9846, n_D^{20} 1.5164. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1766 (C=O), 1611 (C=N).

Валерофенон-О-изобутирилоксим 6. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9301, n_D^{20} 1.5136. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1765 (C=O), 1610 (C=N).

Сложные эфиры оксима валерофенона 7-21. 0.01 Моль оксима валерофенона **2** растворяли в 50 мл абсолютного эфира. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина. К полученному раствору при охлаждении до 15°C и перемешивании путем осторожного встряхивания прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли при температуре 20-23°C на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при

пониженном давлении ($p = 20\text{--}35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше $25\text{--}30^\circ\text{C}$. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – эфир : бензол (1 : 10).

Валерофенон-О-валероилоксим 7. Выход 93%, d_{20}^{20} 0.9147, n_D^{20} 1.5140. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1766 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-изовалероилоксим 8. Выход 92%, d_{20}^{20} 0.9877, n_D^{20} 1.4915. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1765 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-пивалоилоксим 9. Выход 91%, d_{20}^{20} 1.0141, n_D^{20} 1.5112. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1759 ($\text{C}=\text{O}$), 1609 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-капроилоксим 10. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.8875, n_D^{20} 1.5118. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1766 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-энантоилоксим 11. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.8888, n_D^{20} 1.5058. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1767 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-каприлоилоксим 12. Выход 91%, d_{20}^{20} 0.7868, n_D^{20} 1.5080. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1766 ($\text{C}=\text{O}$), 1611 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-2-этилкапроилоксим 13. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.9982, n_D^{20} 1.5068. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1764 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-пеларгоилоксим 14. Выход 91%, d_{20}^{20} 0.8233, n_D^{20} 1.5030. $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1767 ($\text{C}=\text{O}$), 1611 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-каприноилоксим 15. Выход 91%, d_{20}^{20} 0.8470, n_D^{20} 1.4978. $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1767 ($\text{C}=\text{O}$), 1611 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-тридеcanoилоксим 16. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9877, n_D^{20} 1.4915. $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1769 ($\text{C}=\text{O}$), 1611 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-циклогексанметаноилоксим 17. Выход 93%, d_{20}^{20} 0.8163, n_D^{20} 1.5232. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1761 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-(1-адамантан)метаноилоксим 18. Выход 89%, d_{20}^{20} 1.0204, n_D^{20} 1.5470. $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1755 ($\text{C}=\text{O}$), 1609 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-бензоилоксим 19. Выход 92%, т.пл. $47\text{--}48^\circ\text{C}$. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1747 ($\text{C}=\text{O}$), 1613 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-(метилкарбонат)оксим 20. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.9943, n_D^{20} 1.5310. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1780 ($\text{C}=\text{O}$), 1613 ($\text{C}=\text{N}$).

Валерофенон-О-(этилкарбонат)оксим 21. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9130, n_D^{20} 1.5152. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1778 ($\text{C}=\text{O}$), 1613 ($\text{C}=\text{N}$).

Более подробно материалы подглавы 5.16. изложены в работе [346].

5.17. Сложные эфиры оксима ганона

7-Метил-2*H*-бензо[*b*][1,4]диоксепин-3(4*H*)-он или ганон (I) и его оксим (II) находят применение в качестве компонентов душистых веществ и отдушек в пищевой и парфюмерной промышленности [347-350].

В работах [351, 352] описан препаративный метод синтеза сложных эфиров оксима ганона (IIIа-п), полученных этерификацией оксима ганона (II) хлорангидридами карбоновых кислот в среде диэтилового эфира в присутствии пиридина. Время проведения синтеза составляло 7-8 ч, выход целевых соединений (IIIа-п) – 84-89%. Использование разработанной методики синтеза позволяет проводить наработку в опытно-промышленных масштабах сложных эфиров оксима ганона (IIIа-п) и получать их с чистотой, достаточной для применения в качестве отдушек и ароматизаторов в пищевой и парфюмерной промышленности [174].

Сложные эфиры оксима ганона (IIIа-п) представляют собой бесцветные кристаллические вещества (IIIа-д, ж, и-н, п) или бесцветные жидкости (IIIе, з, о). Они не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение соединений (IIIа-п) доказано данными элементного анализа и определения молекулярной массы (Таблица 37), спектров ИК и ПМР.

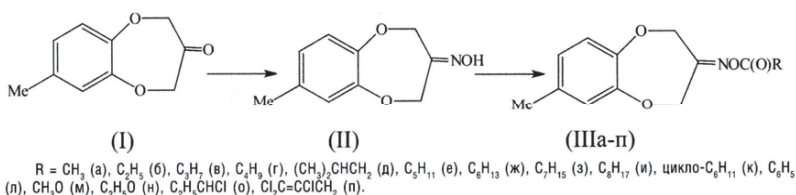


Таблица 37.

Свойства сложных эфиров оксима ганона (IIIа-п).

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			М	
			С	Н	N		С	Н	N	Найдено	Вычислено
(IIIа)	87	52-53	61,59	5,68	5,64	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4$	61,27	5,57	5,95	229,3	235,24
(IIIб)	89	51-52	63,04	6,18	5,41	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	62,64	6,07	5,62	241,6	249,26
(IIIв)	84	86-87	64,10	6,56	5,03	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$	63,87	6,51	5,32	257,0	263,29
(IIIг)	86	57-58	63,21	7,04	4,86	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4$	64,97	6,91	5,05	270,9	277,32
(IIIд)	85	88-89	63,14	7,11	4,92	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4$	64,97	6,91	5,05	272,2	277,32
(IIIе) ^а	88	-	66,21	7,38	4,52	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$	65,96	7,27	4,81	282,7	291,34
(IIIж)	87	80-81	67,02	7,74	4,12	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4$	66,86	7,59	4,59	300,1	305,37
(IIIз) ^б	84	-	67,93	8,05	3,99	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4$	67,69	7,89	4,39	313,6	319,40
(IIIи)	85	68-69	68,59	8,28	3,90	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4$	68,44	8,16	4,20	328,2	333,42
(IIIк)	86	71-72	67,62	7,10	4,42	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4$	67,31	6,98	4,62	295,6	303,35
(IIIл)	88	97-98	68,96	5,17	4,50	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	68,68	5,09	4,71	290,4	297,31
(IIIм)	87	108-109	57,78	5,29	5,32	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_5$	57,57	5,22	5,58	243,7	251,24
(IIIн)	83	61-62	59,12	5,82	5,01	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_5$	58,86	5,70	5,28	260,3	265,26
(IIIо) ^а	84	-	56,67	5,63	4,32	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClNO}_4$	56,48	5,42	4,70	289,5	297,73
(IIIп) ^в	87	47-48	46,38	3,45	3,51	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NO}_4$	46,12	3,32	3,84	359,1	364,61

Примечание. ^а d_{20}^{20} 1.2245, n_D^{20} 1.5264; ^б d_{20}^{20} 1.1730, n_D^{20} 1.5172; ^в d_{20}^{20} 1.2834, n_D^{20} 1.5245, найдено, Cl, %: 11.65, вычислено, Cl, %: 11.91; ^г найдено, Cl, %: 28.77, вычислено, Cl, %: 29.17.

В ИК спектрах сложных эфиров оксима ганона (IIIa-n) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): (CH_{Ar}) – 3080 ± 5 , 3060 ± 5 , 3040 ± 5 , 882 ± 2 , 811 ± 2 , 750 ± 2 , 720 ± 2 ; (CH_{Alk}) – 2980 ± 10 , 2925 ± 10 , 2860 ± 10 ; (C=O) – 1778 (IIIa), 1777 (IIIб-г, з), 1776 (IIIд), 1778 (IIIе, ж, и, о), 1771 (IIIк), 1752 (IIIл), 1768 (IIIм), 1782 (IIIн, п); (C=N) – 1655 ± 2 ; (Ar) – 1613 ± 2 , 1580 ± 2 , 1502 ± 2 ; (C-O) – 1303 ± 3 , 1262 ± 2 , 1394 ± 2 , 1150 ± 2 , 1117 ± 2 , 1056 ± 2 , 1024 ± 2 , 992 ± 2 , 929 ± 2 .

В ПМР спектрах сложных эфиров оксима ганона (IIIa-n) присутствовали сигналы протонов принадлежащих фрагменту ганона (δ , м.д.): $2.19\text{--}2.21$ с (Me), $4.55\text{--}5.10$ м ($2\text{CH}_2\text{O}$), $6.40\text{--}6.95$ м (C_6H_3).

Использовали ганон (I) индийской компании по производству душистых веществ «India MART Inter MESH Limited» или израильской компании «Agan Aroma and Fine Chemicals LTD».

Оксим ганона (II). 0.1 Моль ганона (I), 0.15 моль гидроксилamina солянокислого и 0.15 моль бикарбоната натрия растворяли в 200 мл 96%-ного этанола. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч. Реакционную смесь выливали в 500 мл смеси воды со льдом и оставляли при 10°C на 6-8 ч. Целевой продукт отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали водой и сушили на воздухе. Выход оксима (II) – 88%, т. пл. $101\text{--}102^\circ\text{C}$.

Сложные эфиры оксима ганона (IIIa-n). 0.01 Моль оксима ганона (II) растворяли в 30 мл абсолютного эфира. К полученному раствору прибавляли 0.01 моль абсолютного пиридина, затем при охлаждении до $10\text{--}15^\circ\text{C}$ и перемешивании путем осторожного встряхивания, прибавляли 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь оставляли при температуре $20\text{--}23^\circ\text{C}$ на 7-8 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром. Органический слой отделяли, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении ($p = 20\text{--}35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше $25\text{--}30^\circ\text{C}$. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 5/40 мкм, элюент – эфир : бензол (1 : 10). Сложные эфиры оксима ганона (IIIa-n) получали с выходом 84-89%.

Органолептическую оценку ароматов соединений (II, IIIa-n) провел Дегустационный совет при аккредитованной контрольно-аналитической лаборатории ООО «Тереза-Интер» (г. Москва) [353].

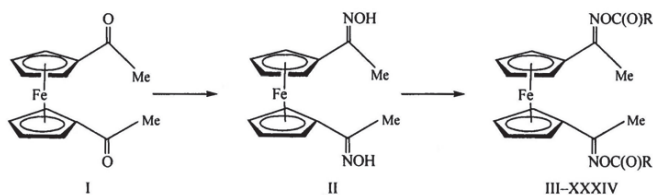
Более подробно материалы подглавы 5.17. изложены в работах [351, 352].

5.18. Синтез сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферроцена

Ферроцен и многие его производные обладают необычными электронными и магнитными свойствами и широким спектром биологической активности [354, 355]. Биологическое действие замещенных ферроценов существенно зависит от количества и характера функциональных групп в его молекуле, что стимулирует развитие исследований по синтезу и химической модификации соединений ферроценового ряда [356, 357].

В работах [358, 359] описан препаративный метод синтеза сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV). Сложные эфиры диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV) получали взаимодействием диоксима 1,1'-диацетилферроцена (II) с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии пиридина (соотношение реагентов 1 : 2 : 2) в среде абсолютного диэтилового эфира. В результате были синтезированы ферроценосодержащие сложные эфиры алифатических (III-XVIII), циклоалифатических и полициклических (XIX, XX), ароматических и алкилароматических (XXI-XXIII, XXVI-XXXI) и функционально замещенных карбоновых кислот (XXIV-XXXIV). Выход сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV) составлял 78-85%.

Исходный диоксим 1,1'-диацетилферроцена (II) получали взаимодействием 1,1'-диацетилферроцена (I) с гидросиламином солянокислым и бикарбонатом натрия в 96%-ном этаноле [354].



R = Me (III), Et (IV), Pr (V), Me_2CH (VI), Bu (VII), Me_2CHCH_2 (VIII), Me_3C (IX), $\text{Me}(\text{CH}_2)_4$ (X), $\text{Me}(\text{CH}_2)_5$ (XI), $\text{Me}(\text{CH}_2)_6$ (XII), EtBuCH (XIII), $\text{Me}(\text{CH}_2)_7$ (XIV), $\text{Me}(\text{CH}_2)_8$ (XV), $\text{Me}(\text{CH}_2)_{11}$ (XVI), MeO (XVII), EtO (XVIII), *цикло*- C_6H_{11} (XIX), 1-Ad (XX), C_6H_5 (XXI), $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$ (XXII), $\text{C}_6\text{H}_5\text{MeCHCH}_2$ (XXIII), $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}$ (XXIV), $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCH}_2$ (XXV), 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (XXVI), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHBr})_2$ (XXVII), $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CN})$ (XXVIII), 3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (XXIX), 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (XXX), 3,5-(O_2N) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ (XXXI),

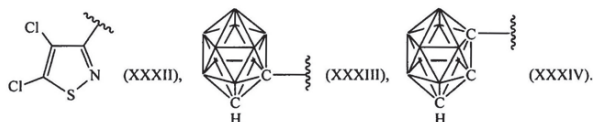


Таблица 38.

Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и молекулярные массы соединений (III-XXXIV).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Формула	Вычислено, %				М	
			С	Н	Fe	N		С	Н	Fe	N	найденно	вычислено
III	80	106–107	56.41	5.38	14.19	7.06	C ₁₈ H ₂₀ FeN ₂ O ₄	56.27	5.25	14.54	7.29	368.4	384.2
IV	78	65–66	58.55	6.02	13.28	6.46	C ₂₀ H ₂₄ FeN ₂ O ₄	58.27	5.87	13.55	6.80	398.5	412.3
V	84	–	60.34	6.53	12.46	6.08	C ₂₂ H ₂₈ FeN ₂ O ₄	60.01	6.41	12.68	6.36	425.7	440.3
VI	85	70–71	60.28	6.47	12.35	6.17	C ₂₂ H ₂₈ FeN ₂ O ₄	60.01	6.41	12.68	6.36	428.2	440.3
VII	83	–	61.89	6.98	11.74	5.48	C ₂₄ H ₃₂ FeN ₂ O ₄	61.55	6.89	11.92	5.98	453.6	468.4
VIII	82	–	61.75	7.02	11.58	5.66	C ₂₄ H ₃₂ FeN ₂ O ₄	61.55	6.89	11.92	5.98	456.0	468.4
IX	80	156–157	61.82	7.00	11.63	5.68	C ₂₄ H ₃₂ FeN ₂ O ₄	61.55	6.89	11.92	5.98	458.4	468.4
X	84	41–42	63.20	7.52	11.03	5.41	C ₂₆ H ₃₆ FeN ₂ O ₄	62.91	7.31	11.25	5.64	483.1	496.4
XI	82	–	64.38	7.83	10.37	5.15	C ₂₈ H ₄₀ FeN ₂ O ₄	64.12	7.69	10.65	5.34	508.9	524.5
XII	80	–	65.47	8.14	9.88	4.86	C ₃₀ H ₄₄ FeN ₂ O ₄	65.21	8.03	10.11	5.07	542.4	552.5
XIII	81	–	65.68	8.20	9.92	4.76	C ₃₀ H ₄₄ FeN ₂ O ₄	65.21	8.03	10.11	5.07	540.5	552.5
XIV	78	–	66.39	8.45	9.37	4.60	C ₃₂ H ₄₈ FeN ₂ O ₄	66.20	8.33	9.62	4.83	568.3	580.6
XV	78	–	67.45	8.82	8.84	4.33	C ₃₄ H ₅₂ FeN ₂ O ₄	67.10	8.61	9.18	4.60	597.2	608.6
XVI	80	61–62	69.83	9.54	7.82	3.76	C ₄₀ H ₆₄ FeN ₂ O ₄	69.35	9.31	8.06	4.04	681.7	692.8
XVII	81	89–90	52.24	4.94	13.08	6.48	C ₁₈ H ₂₀ FeN ₂ O ₆	51.94	4.84	13.42	6.73	404.6	416.2
XVIII	80	75–76	54.29	5.53	12.27	6.05	C ₂₀ H ₂₄ FeN ₂ O ₆	54.07	5.45	12.57	6.31	431.8	444.3
XIX	82	116–117	64.92	7.12	10.45	5.13	C ₂₈ H ₃₆ FeN ₂ O ₄	64.62	6.97	10.73	5.38	517.1	520.4
XX	84	170–171	69.56	7.19	8.72	4.18	C ₃₄ H ₄₄ FeN ₂ O ₄	69.23	7.10	8.94	4.49	606.0	624.6
XXI	84	139–140	66.43	4.93	10.68	5.24	C ₂₈ H ₃₂ FeN ₂ O ₄	66.16	4.76	10.99	5.51	492.4	508.3
XXII	80	119–120	68.34	5.82	9.65	4.76	C ₃₂ H ₄₀ FeN ₂ O ₄	69.08	5.71	9.89	4.96	548.3	564.5
XXIII	81	–	69.23	6.18	9.14	4.50	C ₃₄ H ₄₀ FeN ₂ O ₄	69.92	6.12	9.43	4.73	578.2	592.5
XXIV*	82	135, разл.	39.28	2.35	8.76	4.30	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₆ FeN ₂ O ₄	39.07	2.29	9.08	4.56	601.4	614.9
xxv ^б	80	120–121	41.34	2.97	8.40	4.04	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₆ FeN ₂ O ₄	41.10	2.82	8.69	4.36	628.8	643.0
XXVI*	80	121–122	52.27	3.20	8.19	4.08	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₄ FeN ₂ O ₄	52.05	3.12	8.64	4.34	–	646.1
XXVII*	78	109–110	43.70	3.36	6.17	3.01	C ₃₂ H ₂₈ Br ₄ FeN ₂ O ₄	43.67	3.21	6.35	3.18	–	880.0
XXVIII	79	149–150	67.18	4.38	8.86	8.76	C ₃₄ H ₃₆ FeN ₄ O ₄	66.90	4.29	9.15	9.18	–	610.4
XXIX	81	180–181	56.22	3.90	9.03	9.12	C ₂₈ H ₃₂ FeN ₄ O ₈	56.21	3.71	9.33	9.36	–	598.3
XXX	80	143–144	56.54	3.85	9.10	9.05	C ₂₈ H ₃₂ FeN ₄ O ₈	56.21	3.71	9.33	9.36	–	598.3
XXXI	83	147–148	49.28	3.16	7.86	11.79	C ₂₈ H ₂₀ FeN ₄ O ₁₂	48.86	2.93	8.11	12.21	–	688.3
xxxii*	80	167, разл.	40.57	2.19	8.06	8.04	C ₂₂ H ₁₄ Cl ₄ FeN ₄ O ₄ S ₂	40.03	2.14	8.46	8.49	–	660.2
XXXIII*	78	>320	37.84	5.70	8.73	4.05	C ₂₀ H ₁₆ B ₂₀ FeN ₂ O ₄	37.50	5.66	8.72	4.37	–	640.6
XXXIV*	78	>320	37.88	5.72	8.19	3.91	C ₂₀ H ₁₆ B ₂₀ FeN ₂ O ₄	37.50	5.66	8.72	4.37	–	640.6

Примечания. а) Найдено Cl, %: 34.18. Вычислено Cl, %: 34.59. б) Найдено Cl, %: 32.76. Вычислено Cl, %: 33.08. в) Найдено Cl, %: 21.63. Вычислено Cl, %: 21.95. г) Найдено Br, %: 35.97. Вычислено Br, %: 36.32. д) Найдено: Cl, %: 21.19; S 9.20. Вычислено: Cl, %: 21.48; S 9.71. е) Найдено B, %: 33.21. Вычислено B, %: 33.75. ж) Найдено B, %: 33.47. Вычислено B, %: 33.75.

Сложные эфиры диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV) представляют собой интенсивно окрашенные в оранжевые или коричневые цвета кристаллические соединения или вязкие маслянистые жидкости. Строение синтезированных сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV) было подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (растворимых в бензоле соединений III-XXV), ИК, УФ и ПМР спектров. Согласно данных ПМР спектроскопии, чистота сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV) составляла 95±2%.

В ИК спектрах сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV) присутствовали полосы поглощения связей цикlopentadiенила (CH_{Cp}) – 3100 ± 10 ; (CH_{Alk}) – 2955 ± 5 , 2925 ± 10 , 2855 ± 5 ; (C=O) – 1755 ± 20 ; (C=C_{Cp}) – 1600 ± 5 , 1460 ± 10 , 1330 ± 10 , 1303 ± 5 ; (C-O) – 1170 ± 25 , $1065 \pm 25 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектре нитрила (XXVIII) присутствовала полоса поглощения ($\text{C}\equiv\text{N}$) – 2223 см^{-1} . В ИК спектрах нитробензоатов (XXIX-XXXI) присутствовали две характеристические полосы поглощения (NO_2) – 1535 ± 10 и $1345 \pm 3 \text{ см}^{-1}$; в спектрах карборанов (XXXIII, XXXIV) имеются полосы поглощения ($\text{CH}_{\text{Карб.}}$) – 3071 (XXXIII) и 3032 (XXXIV); (B-H) – $2680 \pm 25 \text{ см}^{-1}$. В УФ спектрах сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV) присутствовали следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ)]: $223 (18000)$, $282 (9000)$, $334 (3000)$, $453 (300)$, обусловленные наличием в их молекулах 1,1'-диацетилферроцен-ди-О-ацилоксимных фрагментов. В ПМР спектрах сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV) сигналы протонов группы (Me) проявлялись в виде синглетов в области 2.19-2.32 м. д., сигналы (C_5H_4) цикlopentadiенильных групп – в виде двух уширенных синглетов в области 4.40-4.95 м. д. В ИК, УФ и ПМР спектрах сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV) присутствовали соответствующие полосы или максимумы поглощения и сигналы, характеризующие соответствующие сложноэфирные фрагменты [234, 235].

Использовали 1,1'-диацетилферроцен (I) квалификации «Ч.Д.А.», чистотой 99%, т. пл. $126\text{-}127^\circ\text{C}$, диоксим 1,1'-диацетилферроцена (II) имел т. пл. $141\text{-}142^\circ\text{C}$.

Сложные эфиры диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV). Растворяли 0.01 моль диоксима 1,1'-диацетилферроцена (II) в 50 мл абсолютного эфира. К полученному раствору прибавляли 0.02 моль абсолютного пиридина, затем при охлаждении до $10\text{-}15^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании, прибавляли 0.02 моль хлорангидрида соответствующей кислоты. Смесь перемешивали при $20\text{-}23^\circ\text{C}$ на 8 ч и оставляли на 24-36 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, жидкие продукты экстрагировали эфиром (V, VII, VIII, X-XV, XXIII); кристаллические – получали фильтрованием (III, IV, VI, IX, XVI-XXII, XXIV-XXXIV).

Ряд сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферроцена (III-XXXIV) проявили высокую фунгицидную активность, полностью ингибируя рост мицелия штаммов грибов *Alternaria alternate*, *Fusarium oxysporum*, *Mucor sp.*, *penicillium lividum* при концентрации 100 мкг/мл [359].

Более подробно материалы подглавы 5.18. изложены в работах [358, 359].

5.19. Сложные эфиры изоксазол- и изотиазолкарбоновых кислот и оксимов β -изатина, изоксазол- и ферроценсодержащих кетонов и карборановых спиртов

В работе [360] описан синтез сложных эфиров потенциально фармакофорных [277, 359] изоксазол- и 4,5-дихлоризотиазолкарбоновых кислот и оксимов β -изатина, изоксазол- и ферроценсодержащих кетонов, *о*- и *м*-карборановых спиртов (I-XXIX), полученных в присутствии триэтиламина. Этерефикацию проводили в среде абсолютного диэтилового эфира. Выход функционально-замещенных сложных эфиров (I-XXIX) составлял 85-90%.

Исходные оксимы изоксазол- (XXX, XXXI) и ферроценсодержащих кетонов (XXXII, XXXIII) получали взаимодействием соответствующих кетонов с гидрохлоридом гидроксилamina в присутствии бикарбоната натрия в этаноле по типовой методике [151, 241]. Выход оксимов (XXX-XXXIII) составлял 77-82%. Полученные сложные эфиры (I-XXIX) и оксимы (XXX-XXXIII) представляют собой бесцветные или окрашенные кристаллические вещества, они не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений, их строение доказано данными элементного анализа (Таблица 39), ИК и ПМР спектров.

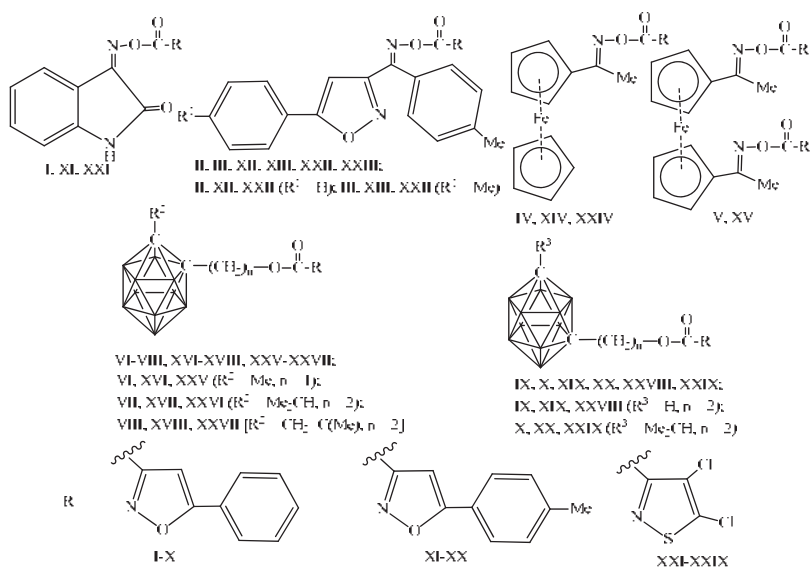


Таблица 39.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений (I-XXXIII).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %					
			C	H	N	B (Fe)	Cl	S
I	85	198-199	65.12	3.49	12.21	—	—	—
II	86	157-158	72.58	4.18	8.95	—	—	—
III	86	167-168	73.10	4.50	8.81	—	—	—
IV	90	124-125	64.07	4.30	6.25	13.04	—	—
V	88	165-166	63.94	4.17	8.32	6.16	—	—
VI	87	92-93	47.02	6.08	3.59	29.88	—	—
VII	87	138-139	51.08	6.93	3.20	26.57	—	—
VIII	89	133-134	51.40	6.21	3.17	26.75	—	—
IX	88	95-96	47.03	6.04	3.55	29.84	—	—
X	85	75-76	51.12	6.97	3.16	26.63	—	—
XI	86	186-187	66.06	3.92	11.88	—	—	—
XII	89	164-165	73.10	4.55	8.67	—	—	—
XIII	88	182-183	73.45	4.21	8.54	—	—	—
XIV	88	150-151	64.91	4.57	6.25	12.58	—	—
XV	87	168-169	64.84	4.36	7.93	7.90	—	—
XVI	86	128-129	48.80	6.43	3.27	28.49	—	—
XVII	86	133-134	52.42	7.19	3.01	25.62	—	—
XVIII	87	137-138	52.55	6.50	2.98	25.77	—	—
XIX	88	155-156	48.69	6.42	3.44	28.50	—	—
XX	85	22-23	52.46	7.24	3.03	25.88	—	—
XXI	90	167-168	42.65	1.28	11.89	—	20.46	9.04
XXII	86	137-138	55.41	2.66	8.85	—	15.05	6.62
XXIII	85	144-145	56.20	3.37	8.72	—	14.64	6.42
XXIV	88	124-125	45.87	3.00	6.28	12.86	16.22	7.60
XXV	88	118-119	26.42	4.24	3.55	18.97	18.99	8.22
XXVI	90	134-135	32.05	5.29	3.04	26.04	16.80	7.17
XXVII	87	123-124	32.64	4.40	3.17	26.10	16.95	7.32
XXVIII	88	масло	26.43	4.25	3.46	28.88	18.86	8.62
XXIX	86	47-48	32.38	5.24	3.20	25.90	16.99	7.58
XXX	82	119-120	73.81	5.22	9.70	—	—	—
XXXI	80	135-136	74.19	5.38	9.14	—	—	—
XXXII	77	172-173	59.63	5.15	5.43	22.51	—	—
XXXIII	78	141-142	56.34	5.44	9.02	18.12	—	—

В ИК спектрах сложных эфиров (I-XXIX) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{C}=\text{O}_{\text{эфирн.}}$ – 1766-1729 (I-XXIX); $\text{C}=\text{O}$ – 1784-1778 (I, XI, XXI); $\text{C}-\text{O}$ – 1230-1210, 1135-1095 (I-XXIX); $\text{B}-\text{H}$ – 2650-2530 (VI-X, XVI-XX, XXV-XXIX). В ЯМР ^1H спектрах сложных эфиров (I-XXIX) присутствовали сигналы протонов (δ , м.д.): 6.0-7.0 с (1H, $\text{CH}_{\text{изокс.}}$), (I-XX); 2.4-2.5 с (3H, MeC_6H_4) (XI-XX); 7.2-8.9 м (Ar) (I-XXIII); 4.4-5.1 м (C_5H_4 или C_5H_3) и 2.2-2.3 с ($\text{MeC}=\text{N}$) (IV, V, XIV, XV, XXIV); 2.1-2.2 с (3H, $\text{MeC}_{\text{карб.}}$) и 4.8-4.9 с (2H, CH_2O) (VI, XVI, XXV); 1.0-1.1 д (6H, Me_2C) (VII, X, XVII, XX, XXVI, XXIX); 1.9-2.0 д (3H, $\text{MeC}=\text{C}$) и 5.5-5.6 м (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$) (VIII, XVIII, XXVII). В ИК и ПМР спектрах сложных эфиров (I-XXIX) и оксимов (XXX-XXXIII) присутствовали полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов этих соединений.

Продолжение таблицы 39.

№	Формула	Вычислено, %					
		C	H	N	B (Fe)	Cl	S
I	C ₁₈ H ₁₁ N ₃ O ₄	64.86	3.33	12.61	—	—	—
II	C ₂₇ H ₁₈ N ₃ O ₄	72.31	4.05	9.37	—	—	—
III	C ₂₈ H ₂₀ N ₃ O ₄	72.72	4.36	9.09	—	—	—
IV	C ₂₂ H ₁₈ FeN ₂ O ₃	63.79	4.38	6.76	13.48	—	—
V	C ₃₄ H ₂₆ FeN ₄ O ₆	63.56	4.08	8.72	8.69	—	—
VI	C ₁₄ H ₂₁ B ₁₀ NO ₃	46.78	5.89	3.90	30.08	—	—
VII	C ₁₇ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	50.85	6.78	3.49	26.93	—	—
VIII	C ₁₇ H ₂₅ B ₁₀ NO ₃	51.11	6.31	3.51	27.06	—	—
IX	C ₁₄ H ₂₁ B ₁₀ NO ₃	46.78	5.89	3.90	30.08	—	—
X	C ₁₇ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	50.58	6.78	3.49	26.93	—	—
XI	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₄	65.70	3.77	12.10	—	—	—
XII	C ₂₈ H ₂₀ N ₃ O ₄	72.72	4.36	9.09	—	—	—
XIII	C ₂₉ H ₂₂ N ₃ O ₄	73.10	4.65	8.82	—	—	—
XIV	C ₂₃ H ₂₀ FeN ₂ O ₃	64.50	4.71	6.54	13.04	—	—
XV	C ₃₆ H ₃₀ FeN ₄ O ₆	64.49	4.51	8.36	8.33	—	—
XVI	C ₁₅ H ₂₃ B ₁₀ NO ₃	48.24	6.21	3.75	28.95	—	—
XVII	C ₁₈ H ₂₅ B ₁₀ NO ₃	52.03	7.03	3.37	26.02	—	—
XVIII	C ₁₈ H ₂₇ B ₁₀ NO ₃	52.28	6.58	3.39	26.14	—	—
XIX	C ₁₅ H ₂₃ B ₁₀ NO ₃	48.24	6.21	3.75	28.95	—	—
XX	C ₁₈ H ₂₅ B ₁₀ NO ₃	52.03	7.03	3.37	26.02	—	—
XXI	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ N ₃ O ₃ S	42.12	1.47	12.28	—	20.72	9.37
XXII	C ₂₁ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃ S	55.03	2.86	9.17	—	15.47	7.00
XXIII	C ₂₂ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₃ S	55.94	3.20	8.90	—	15.01	6.79
XXIV	C ₁₆ H ₁₂ FeCl ₂ N ₂ O ₂ S	45.42	2.86	6.62	13.20	16.76	7.58
XXV	C ₈ H ₁₅ B ₁₀ Cl ₂ NO ₂ S	26.09	4.11	3.80	29.35	19.25	8.71
XXVI	C ₁₁ H ₂₁ B ₁₀ Cl ₂ NO ₂ S	32.19	5.16	3.41	26.34	17.28	7.81
XXVII	C ₁₁ H ₁₉ B ₁₀ Cl ₂ NO ₂ S	32.35	4.69	3.43	26.47	17.36	7.85
XXVIII	C ₈ H ₁₅ B ₁₀ Cl ₂ NO ₂ S	26.09	4.11	3.80	29.35	19.25	8.71
XXIX	C ₁₁ H ₂₁ B ₁₀ Cl ₂ NO ₂ S	32.19	5.16	3.41	26.34	17.28	7.81
XXX	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73.37	5.07	10.07	—	—	—
XXXI	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	73.95	5.52	9.58	—	—	—
XXXII	C ₁₂ H ₁₃ FeNO	59.29	5.39	5.76	22.97	—	—
XXXIII	C ₁₄ H ₁₆ FeN ₂ O ₂	56.02	5.37	9.33	18.61	—	—

Сложные эфиры (I-XXIX). К 10 ммоль оксима кетона или карборанового спирта и 10 ммоль сухого триэтиламина, растворенных в 50 мл сухого диэтилового эфира при перемешивании добавляли порциями 10 ммоль соответствующего хлорангидрида изоксазол- или 4,5-дихлоризотиазолкарбоновой кислоты, использовали соотношение реагентов 1:1:1 [при синтезе соединений (V, XV) – соотношение реагентов 1:2:2]. Реакционную смесь оставляли на 24 ч при 20-23°C, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром, водой (3 x 200 мл) и насыщенным раствором NaHCO₃ (3 x 200 мл). Полученные продукты (I-XXIX) сушили на воздухе при температуре 25-30°C 2-3 сут.

Более подробно материалы подглавы 5.19. изложены в работах [282, 360].

Глава 6. Примеры использования простых и сложноэфирных ковалентных химических связей для целенаправленного конструирования молекулярных объектов

Простые и сложные эфиры большинства обычных спиртов, фенолов и карбоновых кислот, как правило, легко летучи и обладают приятным запахом. Эти соединения широко распространены в природе, они входят в состав эфирных масел многих растений [2, 361]. Простые и сложные эфиры производные высокомолекулярных или функционально замещенных спиртов, фенолов и карбоновых кислот – запахом обычно не обладают. Использование эфирной и сложноэфирной связи в качестве крепежного строительного элемента для монтажа различных функциональных и фармакофорных групп на основе 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 этих групп к гидролизу, алкоголизу и аммонолизу при нейтральных значениях pH, а также к воздействию биологических сред, позволяет обоснованно считать ее наиболее перспективным и удобным инструментом в области тонкого органического синтеза [163-172].

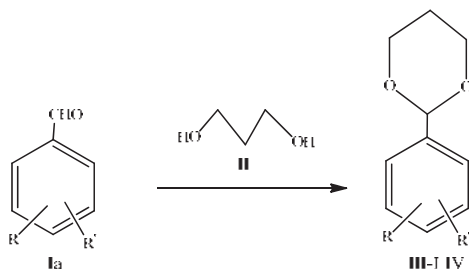
Представляется перспективным обнаружение зависимости между интенсивностью запаха и характером аромата исходных спиртов и фенолов, особенно, имеющих природное происхождение, и степенью биологической активности химически смонтированных на их основе функционально замещенных молекулярных объектов, содержащих в своем составе фрагменты циклоалифатических, каркасных полициклических, ароматических, конденсированных ароматических, гетероциклических и карборановых структур.

Обнаружение такой связи между активностью этих молекулярных объектов и запахом исходных соединений может быть полезным для получения лекарств с минимальным побочным действием. Поэтому является актуальной разработка общего метода исследования связи между запахом и активностью и построение высококачественных прогностических моделей связи между ними и величиной активности, а также удобный подход к конструированию и генерации новых перспективных структур с заданными свойствами [362].

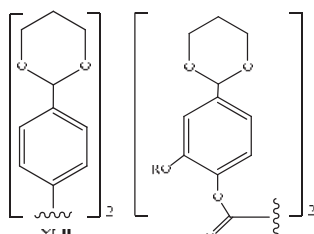
6.1. Синтез функционально замещенных 1,3-диоксанов

В работе [363] описан препаративный метод синтеза функционально замещенных 1,3-диоксанов (III-LIV), в том числе содержащих 4,5-дихлоризотиазольные и карборановые фрагменты, конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с 1,3-пропандиолом (II) в кипящем бензоле в присутствии волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 в качестве катализатора с отгонкой образующейся в процессе реакции воды в ловушку Дина – Старка [187, 364-368]. За 16-18 ч с выходом 80-88% образовались замещенные 1,3-диоксоланы (III-LIV).

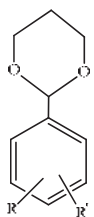
Подобранные условия синтеза функционально замещенных 1,3-диоксанов (III-LIV) позволяют полностью предотвратить гидролиз или алкоголиз сложноэфирных групп.



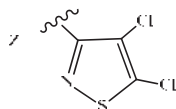
R = R' = H (III); R = H, R' = 4-MeO (IV); R + R' = 3,4-(OCH₂O) (V); R = 2-HO, R' = 3-MeO (VI); R = 3-HO, R' = 4-MeO (VII); R = 3-MeO, R' = 4-HO (VIII), 4-MeCO₂ (IX), 4-EtCO₂ (X), 4-PrCO₂ (XI), 4-(*i*-PrCO₂) (XII), 4-BuCO₂ (XIII), 4-(*i*-BuCO₂) (XIV), 4-(*t*-BuCO₂) (XV), 4-Me(CH₂)₈CO₂ (XVI), 4-Me(CH₂)₁₁CO₂ (XVII), 4-Me(CH₂)₁₆CO₂ (XVIII), 4-C₆H₅CO₂ (XIX), 4-[2,5-(C₆H₃Cl₂)CO₂] (XX), 4-[3-(C₆H₄NO₂)CO₂] (XXI), 4-[4-(C₆H₄NO₂)CO₂] (XXII), 4-MeOCO₂ (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-C₆H₅CO₂ (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).



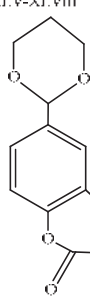
R = Me (XLIII), Et (XLIV).



XI.V-XI.VIII

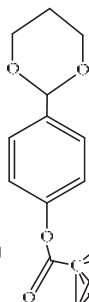


R = H, R' = 4-ZCO₂ (XI.V); R = 3-ZCO₂, R' = 4-MeO (XI.VI);
R = 3-MeO, R' = 4-ZCO₂ (XI.VII); R = 3-FO, R' = 4-ZCO₂ (XI.VIII).

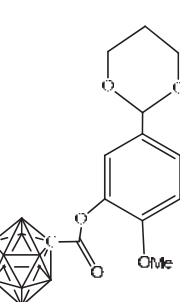
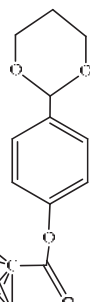


XI.IX, 1.

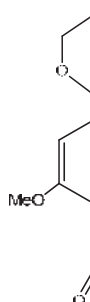
R = Me (XI.IX), Et (1.I).



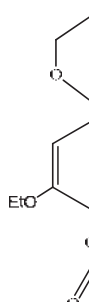
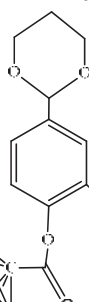
1.I



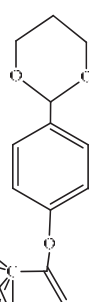
1.II



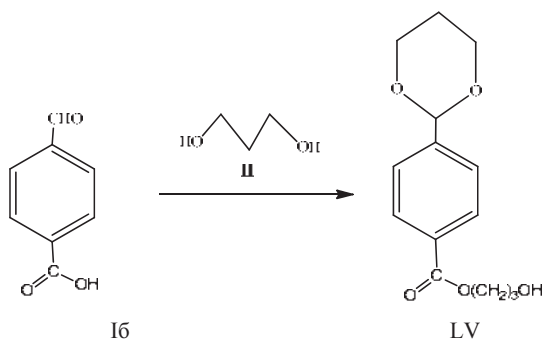
1.III



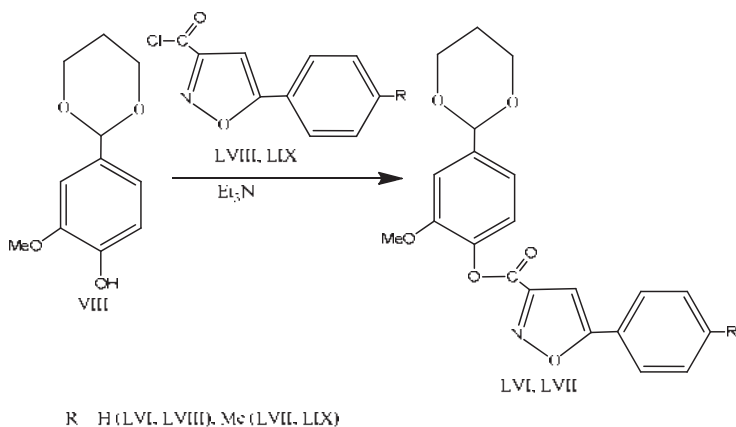
1.IV



4-Формилбензойная кислота (I6) 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. Изоксазолпроизводные 1,3-диоксаны (LVI, LVII) были получены ацилированием гидроксизамещенного 1,3-диоксана (VIII) хлорангидридами изоксазолкарбоновых кислот (LVIII, LIX) в присутствии триэтиламина с выходом 88-89%.



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

В спектрах ЯМР ^1H 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 (Me) и квартета при 3.60-4.40 (CH_2).

ИК и ЯМР ^1H спектры 1,3-диоксоланов (III-LVII) подтверждают присутствие сложноэфирных групп.

Замещенные 1,3-диоксаны (III-LV). В однокорпусную круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную насадкой Дина – Старка и обратным холодильником, помещали 0.01 моль замещенного альдегида ванилинового ряда (Ia), 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 протекания реакции по количеству выделившийся в насадке Дина – Старка воды (~0.2 мл), отфильтровывали сульфокатионит, бензольный раствор промывали насыщенным водным раствором хлорида натрия (3 x 100 мл) для удаления избытка 1,3-пропандиола (II). После стгонки бензола о в вакууме получали соединения (III-LV). Окончательную очистку 1,3-диоксанов проводили с помощью колоночной хроматографии 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 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 73.9; H 7.54. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$. 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 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 68.42; H 7.35. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. 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 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 63.77; H 5.94. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 63.45; H 5.81. M 208.21.

(1,3-Диоксан-2-ил)-2-(6-метоксифенол) (VI). Выход 80%, т.пл. 83-84°C. Масс-спектр: m/z 210 $[M]^+$. Найдено, %: С 63.18; Н 6.86. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено, %: С 62.85; Н 6.71. M 210.23.

(1,3-Диоксан-2-ил)-5-(2-метоксифенол) (VII). Выход 85%, т.пл. 102-103°C. Масс-спектр: m/z 210 $[M]^+$. Найдено, %: С 63.10; Н 6.82. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено, %: С 62.85; Н 6.71. M 210.23.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенол) (VIII). Выход 88%, т.пл. 92-93°C. Масс-спектр: m/z 210 $[M]^+$. Найдено, %: С 63.20; Н 6.85. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено, %: С 62.85; Н 6.71. M 210.23.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенилацетат) (IX). Выход 86%, d_{20}^{20} 1.2066, n_D^{20} 1.5320. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1766 (C=O). Масс-спектр: m/z 252 $[M]^+$. Найдено, %: С 62.27; Н 6.48. $C_{13}H_{16}O_5$. Вычислено, %: С 61.90; Н 6.39. M 252.26.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенилпропионат) (X). Выход 87%, d_{20}^{20} 1.2031, n_D^{20} 1.5215. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1762 (C=O). Масс-спектр: m/z 252 $[M]^+$. Найдено, %: С 63.46; Н 7.04. $C_{14}H_{18}O_5$. Вычислено, %: С 63.15; Н 6.81. M 266.29.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенилбутират) (XI). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1848, n_D^{20} 1.5160. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1759 (C=O). Масс-спектр: m/z 280 $[M]^+$. Найдено, %: С 64.59; Н 7.30. $C_{15}H_{20}O_5$. Вычислено, %: С 64.27; Н 7.19. M 280.32.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенилизобутират) (XII). Выход 85%, т.пл. 51-52°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O). Масс-спектр: m/z 280 $[M]^+$. Найдено, %: С 64.54; Н 7.32. $C_{15}H_{20}O_5$. Вычислено, %: С 64.27; Н 7.19. M 280.32.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенилпентаноат) (XIII). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1503, n_D^{20} 1.5185. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1763 (C=O). Масс-спектр: m/z 294 $[M]^+$. Найдено, %: С 65.75; Н 7.63. $C_{16}H_{22}O_5$. Вычислено, %: С 65.29; Н 7.53. M 294.34.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенил-3-метилбуаноат) (XIV). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.1147, n_D^{20} 1.5130. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O). Масс-спектр: m/z 294 $[M]^+$. Найдено, %: С 65.64; Н 7.69. $C_{16}H_{22}O_5$. Вычислено, %: С 65.29; Н 7.53. M 294.34.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенилтриметилацетат) (XV). Выход 85%, т.пл. 82-83°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1754 (C=O). Масс-спектр: m/z 294 $[M]^+$. Найдено, %: С 65.50; Н 7.63. $C_{16}H_{22}O_5$. Вычислено, %: С 65.29; Н 7.53. M 294.34.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенилгептаноат) (XVI). Выход 83%, d_{20}^{20} 0.9767, n_D^{20} 1.5010. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1763 (C=O). Масс-спектр: m/z 364 $[M]^+$. Найдено, %: С 69.53; Н 8.98. $C_{21}H_{32}O_5$. Вычислено, %: С 69.20; Н 8.85. M 364.48.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенилтридеcanoат) (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.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенилстеарoат) (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.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенилбензоат) (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.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенил-2,4-дихлорбензоат) (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.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенил-3-нитробензоат) (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.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-метоксифенил-4-нитробензоат) (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, %: C 60.41; H 4.90; N 4.13. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 60.17; H 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 , см^{-1} : 1768 (C=O). Масс-спектр: m/z 268 $[M]^+$. Найдено, %: C 58.62; H 6.22. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 58.20; H 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 , см^{-1} : 1764 (C=O). Масс-спектр: m/z 282 $[M]^+$. Найдено, %: C 59.78; H 6.63. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 59.57; H 6.43. M 282.29.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенол) (XXV). Выход 87%, т.пл. 53-54°C. Масс-спектр: m/z 224 $[M]^+$. Найдено, %: C 64.45; H 7.28. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 64.27; H 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, %: C 65.76; H 7.84. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 65.53; H 7.61. M 238.28.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенилацетат) (XXVII). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.0352, n_D^{20} 1.5290. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765 (C=O). Масс-спектр: m/z 252 $[M]^+$. Найдено, %: C 63.50; H 7.01. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 63.15; H 6.81. M 266.29.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенилпропионат) (XXVIII). Выход 85%, d_{20}^{20} 1.2026, n_D^{20} 1.5250. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1766 (C=O). Масс-спектр: m/z 280 $[M]^+$. Найдено, %: C 64.65; H 7.33. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 64.27; H 7.19. M 280.32.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенилбутират) (XXIX). Выход 83%, d_{20}^{20} 1.1569, n_D^{20} 1.5100. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1762 (C=O). Масс-спектр: m/z 294 $[M]^+$. Найдено, %: C 65.20; H 7.68. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 65.29; H 7.53. M 294.34.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенилизобутират) (XXX). Выход 83%, d_{20}^{20} 1.0967, n_D^{20} 1.5105. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1761 (C=O). Масс-спектр: m/z 294 $[M]^+$. Найдено, %: C 65.52; H 7.72. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 65.29; H 7.53. M 294.34.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенилпентаноат) (XXXI). Выход 82%, d_{20}^{20} 1.1246, n_D^{20} 1.5160. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1762 (C=O). Масс-спектр: m/z 308 $[M]^+$. Найдено, %: C 66.49; H 7.97. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 66.21; H 7.84. M 308.37.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенил-3-метилбутианоат) (XXXII). Выход 84%, d_{20}^{20} 1.1275, n_D^{20} 1.5070. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1761 (C=O). Масс-спектр: m/z 308 $[M]^+$. Найдено, %: C 66.54; H 8.03. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 66.21; H 7.84. M 308.37.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенилтриметилацетат) (XXXIII). Выход 82%, т.пл. 58-59°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1755 (C=O). Масс-спектр: m/z 308 $[M]^+$. Найдено, %: C 66.50; H 9.94. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 66.21; H 7.84. M 308.37.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенилбензоат) (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.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенил-4-метилбензоат) (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.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенил-2,4-дихлорбензоат) (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.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенил-3-нитробензоат) (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. $C_{19}H_{19}NO_7$. Вычислено, %: C 61.12; H 5.13; N 3.75. M 373.36.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифенил-4-нитробензоат) (XXXVIII). Выход 84%, т.пл. 110-111°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1744 (C=O), 1524, 1350 (NO_2). Масс-спектр: m/z 373 $[M]^+$. Найдено, %: C 61.56; H 4.85; N 3.48. $C_{19}H_{19}NO_7$. Вычислено, %: C 61.12; H 5.13; N 3.75. M 373.36.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(2-этоксифениладамантан-1-илметаноат) (XXXIX). Выход 80%, т.пл. 57-58°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1749 (C=O). Масс-спектр: m/z 386 $[M]^+$. Найдено, %: C 71.88; H 7.17. $C_{23}H_{30}O_5$. 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 , cm^{-1} : 1768 (C=O). Масс-спектр: m/z 282 $[M]^+$. Найдено, %: C 59.92; H 6.57. $C_{14}H_{18}O_6$. 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 , cm^{-1} : 1765 (C=O). Масс-спектр: m/z 296 $[M]^+$. Найдено, %: C 61.23; H 7.05. $C_{15}H_{20}O_6$. 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. $C_{20}H_{22}O_4$. 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 , cm^{-1} : 1759 (C=O). Масс-спектр: m/z 502 $[M]^+$. Найдено, %: C 62.50; H 6.22. $C_{26}H_{30}O_{10}$. 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 , cm^{-1} : 1758 (C=O). Масс-спектр: m/z 530 $[M]^+$. Найдено, %: C 63.72; H 6.69. $C_{28}H_{34}O_{10}$. Вычислено, %: C 63.39; H 6.46. M 530.22.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилатфенил-4 (XLV). Выход 84%, т.пл. 77-78°C. ИК спектр, ν , cm^{-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. $C_{14}H_{11}Cl_2NO_4S$. Вычислено, %: C 46.68; H 3.08; Cl 19.68; N 3.89; S 8.90. M 360.21.

(1,3-Диоксан-2-ил)-3-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат-2-метоксифенил-5 (XLVI). Выход 82%, т.пл. 113-114°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1746 (C=O). Масс-спектр: m/z 389 $[M]^+$. Найдено, %: C 46.51; H 3.48; Cl 17.88; N 3.21; S 7.90. $C_{15}H_{13}Cl_2NO_5S$. Вычислено, %: C 46.17; H 3.36; Cl 18.17; N 3.59; S 8.22. M 390.24.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат-2-метоксифенил-2 (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, %: C 46.59; H 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, %: C 46.17; H 3.36; Cl 18.17; N 3.59; S 8.22. *M* 390.24.

(1,3-Диоксан-2-ил)-4-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат-2-метоксифенил-2 (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, %: C 47.92; H 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, %: C 47.54; H 3.74; Cl 17.54; N 3.46; S 7.93. *M* 404.27.

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

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

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

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

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

Бис[4-(1,3-диоксан-2-ил)-3-этоксифенил] [*m*-1-(C), 7-(C)-карборанил]диметаноат (LIV). Выход 80%, т.пл. 91-92°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2620 (BH), 1770 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 644 $[M]^+$. Найдено, %: C 52.71; H 6.38; B 16.20. $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{B}_{10}\text{O}_{10}$. Вычислено, %: C 52.16; H 6.25; B 16.77. *M* 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 (C=O). Масс-спектр: m/z 266 $[M]^+$. Найдено, %: C 66.45; H 7.13. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 63.15; H 6.81. M 266.29.

Сложные эфиры (LVI, LVII). К раствору 0.01 моль фенола (VIII) и 0.01 моль безводного триэтиламина в 50 мл абсолютного 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). Эфиры (LVI, LVII) сушили на воздухе при 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 , см^{-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-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (LVII). Выход 89%, т.пл. 126-127°C. ИК спектр, ν , см^{-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. Рис. 37.

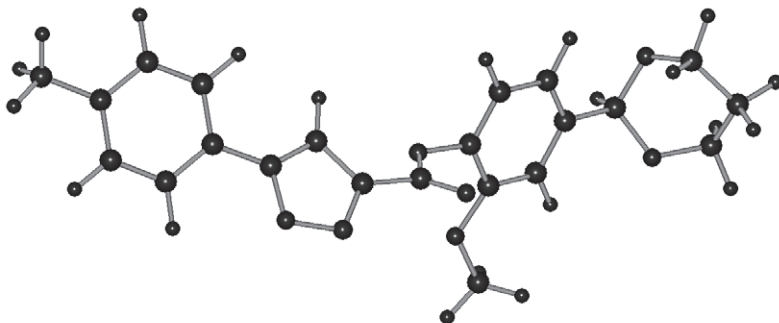
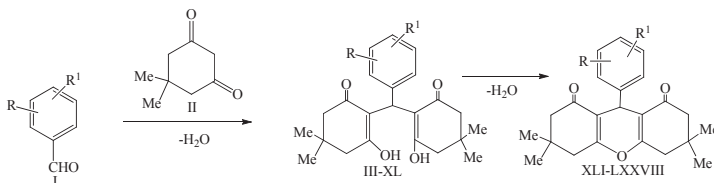


Рис. 37. МПДП ПМЗ модель соединения (LVII),
теплота образования $H_f = -104.6$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.3$ Дб.
Более подробно материалы подглавы 6.1. изложены в работе [363].

6.2. Синтез 2,2¹-арилметилен-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) и 3,3,6,6-тетраметил-9-арил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дионов

Многие представители производных ксантенов обладают высокой биологической активностью, что стимулирует развитие работ по их синтезу [369-89]. В работе [390] описан препаративный метод синтеза ряда замещенных 2,2¹-арилметилен-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) (III-XL), полученных конденсацией Кнёвенагеля замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с димедоном (II) в метаноле в присутствии каталитических количеств триэтиламина [206, 361, 391] с выходом 70-80%. Последующей циклизацией соединений (III-XL) в кипящем бензоле в присутствии волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора [392, 393] и с отгонкой образующейся в процессе реакции воды с использованием ловушки Дина-Старка [207], были синтезированы соответствующие функционально замещенные 3,3,6,6-тетраметил-9-арил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дионы (XLI-LXXVIII) с выходом 80-90%. Были подобраны оптимальные условия при синтезе соединений (III-LXXVIII), позволяющие в ряде случаев предотвратить гидролиз или алкоголиз сложноэфирных групп, присутствующих в целевых соединениях (XXIX-XL, LXXII-LXXVIII).



R = H, R¹ = 2-BuO (III, XLI), 4-PhCH₂O (IV, XLII); R = 2-EtO, R¹ = 4-EtO (V, XLIII), R = 2-BuO, R¹ = 4-BuO (VI, XLIV), R = 2-PhCH₂O, R¹ = 4-PhCH₂O (VII, LXV); R = 3-MeO, R¹ = 4-MeO (VIII, XLVI), 4-EtO (IX, XLVII), 4-Me₂CHO (X, XLVIII), 4-BuO (XI, XLIX), 4-Me₂CHCH₂O (XII, L), 4-Me₂CH(CH₂)₂O (XIII, LI), 4-Me(CH₂)₅O (XIV, LII), 4-Me(CH₂)₇O (XV, LIII), 4-Me(CH₂)₁₄O (XVI, LIV), 4-HC≡CCH₂O (XVII, LV), 4-цикло-C₇H₁₃O (XVIII, LVI), 4-PhCH₂O (XIX, LVII); R = 3-EtO, R¹ = 4-MeO (XX, LVIII), 4-EtO (XXI, LIX), 4-Me₂CHO (XXII, LX), 4-BuO (XXIII, LXI), 4-Me₂CHCH₂O (XXIV, LXII), 4-Me₂CH(CH₂)₂O (XXV, LXIII), 4-Me(CH₂)₅O (XXVI, LXIV), 4-Me(CH₂)₇O (XXVII, LXV), 4-Me(CH₂)₁₄O (XXVIII, LXVI), 4-цикло-C₇H₁₃O (XXIX, LXVII), 4-PhCH₂O (XXX, LXVIII); R = 3-BuO, R¹ = 4-BuO (XXXI, LXIX); R = 3-MeO, R¹ = 4-PhCH₂O (XXXII, LXX); R = 3-PhCH₂O, R¹ = 4-PhCH₂O (XXXIII, LXXI); R = 3-MeO, R¹ = 4-MeOC(O)O (XXXIV, LXXII), 4-EtOC(O)O (XXXV, LXXIII), 4-[2-ClC₆H₄C(O)O] (XXXVI, LXXIV), 4-[3-(NO₂)C₆H₄C(O)O] (XXXVII, LXXV); R = 3-EtO, R¹ = 4-MeOC(O)O (XXXVIII, LXVI), 4-EtOC(O)O (XXXIX, LXXVII), 4-[3-(NO₂)C₆H₄C(O)O] (XL, LXXVIII).

Полученные функционально замещенные 2,2¹-арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-еноны) (III-XL) и ксантены (XLI-LXXVIII) представляют собой бесцветные 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 и хромато-масс спектров.

В ИК спектрах 2,2¹-арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) (III-XL) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения ($\nu \pm 2$, см⁻¹): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3081, 3059, 3023, 776, 721, 695; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2962, 2930, 2872; $\text{C=O}_{\text{эфирн.}}$ – 1765-1720; C=CC=O и $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1595, 1510 и 1375; C-O – 1275-1010 и отсутствовала полоса поглощения $\text{C=O}_{\text{альдегид.}}$ – 1695-1680, характерная для исходных бензальдегидов ванилинового ряда (I) [26, 27]. В ИК спектрах ксантенов (XLI-LXXVIII) – полосы поглощения ($\nu \pm 2$, см⁻¹): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3001, 3070, 3059, 3042, 3004, 842, 820, 760, 684, 570; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2958, 2946, 2835, 2877, 2839; $\text{C=O}_{\text{эфирн.}}$ – 1770-1720; C=CC=O и $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1680, 1666, 1626, 1606, 1508, 1376; C-O – 1260, 1235, 1195, 1165, 1137, 1110.

В ЯМР ¹H спектрах 2,2¹-арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) (III-XL) присутствовали следующие сигналы протонов ($\delta \pm 0.05$, м.д.): 1.10 с и 1.20 с (12H, 2Me₂C), 2.40 с (8H, 4CH₂), 5.50 уш. с (1H, CHAr), ароматические протоны проявлялись в области 6.90-8.20, 11.90 уш. с (2H, 2OH); сигналы протонов группы (MeO) – в диапазоне 3.70-3.90 с (3H, Me), сигналы протонов группы (EtO) – в интервале 0.85-1.40 т (3H, Me) и квартета при 3.60-4.40 (2H, CH₂). В ЯМР ¹H спектрах ксантенов (XLI-LXXVIII) присутствовали сигналы протонов ($\delta \pm 0.05$, м.д.): 0.99 с и 1.09 с (12H, 2Me₂C), 2.19 с и 2.45 с (8H, 4CH₂), 4.65 уш. с (1H, CHAr).

В ИК и ЯМР ¹H спектрах соединений (III-LXXVIII) присутствовали полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп [234, 235].

Синтезированные соединения (III-LXXVIII) содержат в составе своих молекул структурные фрагменты веществ, обладающих различными видами биологической активности, и в настоящее время проходят биотестирование с целью прогнозирования активности для создания на их основе лекарственных препаратов [394-396].

2,2¹-Арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-еноны) (III-XL). В одnogорлую круглодонную колбу объемом 100 мл помещали 0.01 моль

замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I), 0.02 моль димедона (II), 0.1 г триэтиламина и 50 мл абсолютного метанола. Смесь кипятили 1 ч, затем раствор охлаждали до 0-5°C. Целевые продукты фильтровали через стеклянный пористый фильтр, промывали холодным метанолом, сушили на воздухе 6-8 ч.

2,2¹-(2-Бутоксифенилметилден)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (III). Выход 78%, т. пл. 131-132°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1719, 1653, 1620 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.95 т (2H, CH₂O), 5.65 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 422 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 74.09; H 8.41. C₂₇H₃₆O₅. Вычислено, %: C 73.61; H 8.24. M 440.57.

2,2¹-(4-Бензилоксифенилметилден)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (IV). Выход 80%, т. пл. 177-178°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1596, 1506 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 5.58 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 456 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 76.12; H 7.45. C₃₀H₃₄O₅. Вычислено, %: C 75.92; H 7.22. M 474.59.

2,2¹-(2,4-Диэтоксифенилметилден)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (V). Выход 75%, т. пл. 148-149°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1717, 1609, 1505 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 5.60 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 438 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 71.48; H 8.16. C₂₇H₃₆O₆. Вычислено, %: C 71.03; H 7.95. M 456.57.

2,2¹-(2,4-Дибутоксифенилметилден)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (VI). Выход 73%, т. пл. 183-184°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1644, 1597, 1504 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 5.60 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 73.10; H 8.97. C₃₁H₄₄O₆. Вычислено, %: C 72.62; H 8.65. M 512.68.

2,2¹-(2,4-Дибензилоксифенилметилден)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (VII). Выход 72%, т. пл. 165-166°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1601, 1502 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 4.90 с и 5.04 с (4H, 2CH₂O), 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 562 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 76.94; H 7.18. C₃₇H₄₀O₆. Вычислено, %: C 76.53; H 6.94. M 512.68.

2,2¹-(3,4-Диметоксифенилметилден)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (VIII). Выход 80%, т. пл. 175-176°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1588, 1514 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.77 с и 3.85 с (6H, 2MeO), 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 410 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 70.41; H 7.73. C₂₅H₃₂O₆. Вычислено, %: C 70.07; H 7.53. M 428.52.

2,2¹-(3-Метокси-4-этоксифенилметилден)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (IX). Выход 76%, т. пл. 134-135°C. ИК спектр, ν , см⁻¹:

1597, 1514 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 424 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 70.99; H 7.91. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 70.56; H 7.74. *M* 442.54.

2,2¹-(4-Изопропокси-3-метоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (X). Выход 70%, т. пл. 88-89°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1596, 1510 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 438 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 71.48; H 8.19. $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 71.03; H 7.95. *M* 456.57.

2,2¹-(4-Бутокси-3-метоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XI). Выход 75%, т. пл. 142-143°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 1578, 1512 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 452 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 71.84; H 8.11. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 71.46; H 8.14. *M* 470.60.

2,2¹-(4-Изобутокси-3-метоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XII). Выход 71%, т. пл. 170-171°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1599, 1517 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 452 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 71.75; H 8.34. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 71.46; H 8.14. *M* 470.60.

2,2¹-(4-Изопентилокси-3-метоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XIII). Выход 75%, т. пл. 123-124°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1596, 1515 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 72.25; H 8.33. $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 71.87; H 8.32. *M* 484.62.

2,2¹-(4-Гексилокси-3-метоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XIV). Выход 76%, т. пл. 110-111°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1598, 1514 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 72.56; H 8.69. $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 72.26; H 8.49. *M* 498.65.

2,2¹-(3-Метокси-4-октаноилоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XV). Выход 77%, т. пл. 98-99°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1594, 1514 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.47 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 508 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 73.08; H 9.05. $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 72.97; H 8.80. *M* 526.70.

2,2¹-(3-Метокси-4-пентадеканоилоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XVI). Выход 79%, т. пл. 81-82°C. ИК спектр, ν ,

см⁻¹: 1598, 1587, 1515 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 5.47 с (1H, CH). Масс-спектр: *m/z* 606 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 75.38; H 10.03. C₃₉H₆₀O₆. Вычислено, %: C 74.96; H 9.68. *M* 624.89.

2,2'-[3-Метокси-4-(проп-2-ин-1-илокси)фенилметиле]н]-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XVII). Выход 75%, т. пл. 163-164°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3237 (≡C-H); 2119 (C≡C); 1599, 1582, 1513 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.48 т (1H, (≡CH), 3.77 с (3H, MeO), 4.72 д (2H, CH₂O), 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: *m/z* 434 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 72.01; H 7.38. C₂₇H₃₂O₆. Вычислено, %: C 71.66; H 7.13. *M* 452.54.

2,2'-(3-Метокси-4-циклогептилоксифенилметиле]н)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XVIII). Выход 76%, т. пл. 147-148°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1594, 1582, 1509 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.74 с (3H, MeO), 4.26 уш. с (1H, CHO), 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: *m/z* 492 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 73.31; H 8.45. C₃₁H₄₂O₆. Вычислено, %: C 72.91; H 8.29. *M* 510.66.

2,2'-(4-Бензилокси-3-метоксифенилметиле]н)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XIX). Выход 80%, т. пл. 192-193°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1589, 1512 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: *m/z* 486 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 74.20; H 7.06. C₃₁H₃₆O₆. Вычислено, %: C 73.79; H 7.19. *M* 504.61.

2,2'-(4-Метокси-3-этоксифенилметиле]н)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XX). Выход 80%, т. пл. 146-147°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1597, 1514 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.84 с (3H, MeO), 5.50 с (1H, CH). Масс-спектр: *m/z* 424 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 70.87; H 7.86. C₂₆H₃₄O₆. Вычислено, %: C 70.56; H 7.74. *M* 442.54.

2,2'-(3,4-Диэтоксифенилметиле]н)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXI). Выход 79%, т. пл. 141-142°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1600, 1513 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: *m/z* 438 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 71.45; H 8.16. C₂₇H₃₆O₆. Вычислено, %: C 71.03; H 7.95. *M* 456.57.

2,2'-(4-Изопропокси-3-этоксифенилметиле]н)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXII). Выход 72%, т. пл. 128-129°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1596, 1510 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: *m/z* 452 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 71.82; H 8.30. C₂₈H₃₈O₆. Вычислено, %: C 71.46; H 8.14. *M* 470.60.

2,2¹-(4-Бутоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXIII). Выход 79%, т. пл. 162-163°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1596, 1521 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 72.08; H 8.56. $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 71.87; H 8.32. M 484.62.

2,2¹-(4-Изобутоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXIV). Выход 70%, т. пл. 128-129°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1597, 1516 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 72.11; H 8.60. $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 71.87; H 8.32. M 484.62.

2,2¹-(4-Изопентилокси-3-этоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXV). Выход 71%, т. пл. 93-94°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1596, 1513 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 72.56; H 8.69. $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 72.26; H 8.49. M 498.65.

2,2¹-(4-Гексилокси-3-этоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXVI). Выход 80%, т. пл. 105-106°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1512 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 72.93; H 8.84. $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 72.62; H 8.65. M 512.68.

2,2¹-(4-Октилокси-3-этоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXVII). Выход 78%, т. пл. 103-104°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1593, 1513 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 522 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 73.32; H 9.17. $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 73.30; H 8.95. M 540.73.

2,2¹-(4-Пентадеканоилокси-3-этоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXVIII). Выход 76%, т. пл. 73-74°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1515 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 620 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 75.52; H 9.96. $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 75.19; H 9.78. M 638.92.

2,2¹-(4-Циклогептилокси-3-этоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXIX). Выход 71%, т. пл. 142-143°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1509 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.47 с (1H, CH), 4.26 уш. с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 620 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 75.52; H 9.96. $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 75.19; H 9.78. M 638.92.

2,2¹-(4-Бензилокси-3-этоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXX). Выход 76%, т. пл. 155-156°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1596, 1516 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 500 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 74.43; H 7.74. $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 74.11; H 7.39. M 518.64.

2,2¹-(3,4-Дибутоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXXI). Выход 76%, т. пл. 111-112°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1593, 1513 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 73.06; H 8.85. $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 72.62; H 8.65. M 512.68.

2,2¹-(3-Бензилокси-4-метоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXXII). Выход 85%, т. пл. 166-167°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1596, 1517 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.51 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 486 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 74.06; H 7.10. $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 73.79; H 7.19. M 504.61.

2,2¹-(3,4-Дибензилоксифенилметил)-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXXIII). Выход 75%, т. пл. 138-139°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1516 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.07 с и 5.13 с (4H, 2CH_2), 5.46 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 562 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 77.00; H 7.13. $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 76.53; H 6.94. M 512.68.

4-[бис-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил метилкарбонат (XXXIV). Выход 80%, т. пл. 34-35°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1767 ($\text{C}=\text{O}$); 1596, 1508 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.47 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 454 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 66.41; H 7.12. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_8$. Вычислено, %: C 66.09; H 6.83. M 472.53.

4-[бис-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил этилкарбонат (XXXV). Выход 77%, т. пл. 69-70°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765 ($\text{C}=\text{O}$); 1594, 1510 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.47 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 468 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 67.03; H 7.21. $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_8$. Вычислено, %: C 66.65; H 7.04. M 486.55.

4-[бис-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил 2-хлорбензоат (XXXVI). Выход 76%, т. пл. 166-167°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1746 ($\text{C}=\text{O}$); 1585, 1509 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.75 с (3H, MeO), 5.56 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 534 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 67.74; H 6.17; Cl 6.03. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{ClO}_7$. Вычислено, %: C 67.32; H 6.01; Cl 6.41. M 553.04.

4-[бис-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил 3-нитробензоат (XXXVII). Выход 78%, т. пл. 165-166°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1753, 1743 ($\text{C}=\text{O}$); 1618, 1593, 1508 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$); 1534, 1354 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.79 с (3H, MeO), 5.55 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 545 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 66.52; H 5.71; N 2.08. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_9$. Вычислено, %: C 66.06; H 5.90; N 2.49. *M* 563.60.

4-[бис-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил метилкарбонат (XXXVIII). Выход 78%, т. пл. 62-63°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1769 ($\text{C}=\text{O}$); 1594, 1509 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 468 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 66.95; H 7.24. $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_8$. Вычислено, %: C 66.65; H 7.04. *M* 486.55.

4-[бис-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил метилкарбонат (XXXIX). Выход 72%, т. пл. 51-52°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765 ($\text{C}=\text{O}$); 1596, 1509 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 482 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 67.50; H 7.29. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_8$. Вычислено, %: C 67.18; H 7.25. *M* 500.58.

4-[бис-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил 3-нитробензоат (XL). Выход 72%, т. пл. 203-204°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1748 ($\text{C}=\text{O}$); 1594, 1508 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$); 1536, 1353 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.54 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 559 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 66.93; H 5.95; N 2.03. $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{NO}_9$. Вычислено, %: C 66.54; H 6.11; N 2.42. *M* 577.62.

Ксантены (XLI-LXXVIII). В одnogорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещали 0.01 моль 2,2'-арилметилен-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) (III-XL) 0.5 г волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» и 75 мл бензола. Смесь кипятили 16-18 ч, контролируя полноту прохождения реакции по количеству выделившейся в насадке Дина-Старка воды (около 0.2 мл), отделяли отработанный сульфокатионит фильтрованием через стеклянный пористый фильтр. Растворитель удаляли. Целевые соединения (XLI-LXXVIII) – очищали колоночной хроматографией на Al_2O_3 (60-100 мкм, нейтральный, II степени активности по Брокману), элюент – бензол.

9-(2-Буюксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (XLI). Выход 83%, т. пл. 114-115°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1719, 1643, 1614, 1599 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.70 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z

422 $[M]^+$. Найдено, %: С 77.12; Н 8.34. $C_{27}H_{34}O_4$. Вычислено, %: С 76.74; Н 8.11. *M* 422.56.

9-(4-Бензилоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дион (XLII). Выход 88%, т. пл. 178-179°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1666, 1626, 1606 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.75 с (1*H*, CH). Масс-спектр: m/z 456 $[M]^+$. Найдено, %: С 79.25; Н 7.22. $C_{30}H_{32}O_4$. Вычислено, %: С 78.92; Н 7.06. *M* 456.57.

9-(2,4-Диэтоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дион (XLIII). Выход 86%, т. пл. 139-140°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1682, 1663, 1626, 1611, 1585 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.79 с (1*H*, CH). Масс-спектр: m/z 438 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.37; Н 8.08. $C_{27}H_{34}O_5$. Вычислено, %: С 73.94; Н 7.81. *M* 438.56.

9-(2,4-Дибутоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дион (XLIV). Выход 86%, т. пл. 27-28°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1667, 1626, 1607, 1586 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.78 с (1*H*, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[M]^+$. Найдено, %: С 75.63; Н 8.41. $C_{31}H_{42}O_5$. Вычислено, %: С 75.27; Н 8.56. *M* 494.66.

9-(2,4-Дибензилоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дион (XLV). Выход 90%, т. пл. 46-47°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1665, 1625, 1606, 1585 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.77 с (1*H*, CH). Масс-спектр: m/z 562 $[M]^+$. Найдено, %: С 79.36; Н 7.10. $C_{37}H_{38}O_5$. Вычислено, %: С 78.98; Н 6.81. *M* 562.69.

9-(3,4-Диметоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дион (XLVI). Выход 89%, т. пл. 184-185°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1666, 1625, 1610, 1597 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.78 с и 3.75 с (6*H*, 2*MeO*), 4.68 с (1*H*, CH). Масс-спектр: m/z 410 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.45; Н 7.52. $C_{25}H_{30}O_5$. Вычислено, %: С 73.15; Н 7.37. *M* 410.50.

9-(3-Метокси-4-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дион (XLVII). Выход 86%, т. пл. 174-175°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1662, 1621, 1605, 1592 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.67 с (1*H*, CH). Масс-спектр: m/z 424 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.89; Н 7.65. $C_{26}H_{32}O_5$. Вычислено, %: С 73.56; Н 7.60. *M* 424.53.

9-(4-Изопропокси-3-метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дион (XLVIII). Выход 87%, т. пл. 129-130°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1662, 1622, 1600, 1587 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.69

с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 438 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.25; Н 8.04. $C_{27}H_{34}O_5$. Вычислено, %: С 73.94; Н 7.81. M 438.56.

9-(4-Бутокси-3-метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (XLIX). Выход 88%, т. пл. 99-100°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1676, 1667, 1626, 1594 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.68 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 452 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.66; Н 8.25. $C_{28}H_{36}O_5$. Вычислено, %: С 74.31; Н 8.02. M 452.58.

9-(4-Изобутокси-3-метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (L). Выход 90%, т. пл. 146-147°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1668, 1627, 1593 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.70 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 452 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.60; Н 8.21. $C_{28}H_{36}O_5$. Вычислено, %: С 74.31; Н 8.02. M 452.58.

9-(4-Изопентилокси-3-метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LI). Выход 90%, т. пл. 125-126°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1667, 1624, 1603, 1590 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.68 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.93; Н 8.44. $C_{29}H_{38}O_5$. Вычислено, %: С 74.65; Н 8.21. M 466.61.

9-(4-Гексилокси-3-метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LII). Выход 90%, т. пл. 103-104°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1666, 1621, 1603, 1590 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.68 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M]^+$. Найдено, %: С 75.50; Н 8.49. $C_{30}H_{40}O_5$. Вычислено, %: С 74.97; Н 8.39. M 480.64.

9-(3-Метокси-4-октилоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LIII). Выход 88%, т. пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1667, 1626, 1603, 1591 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.83 с (3H, MeO), 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 508 $[M]^+$. Найдено, %: С 75.99; Н 8.87. $C_{32}H_{44}O_5$. Вычислено, %: С 75.56; Н 8.72. M 508.69.

9-(3-Метокси-4-пентадеканоилоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LIV). Выход 84%, т. пл. 36-37°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1671, 1627, 1604, 1592 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.67 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 606 $[M]^+$. Найдено, %: С 77.62; Н 9.80. $C_{39}H_{58}O_5$. Вычислено, %: С 77.19; Н 9.63. M 606.87.

9-[3-Метокси-4-(проп-2-ин-1-илокси)фенил]-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LV). Выход 86%, т. пл. 178-178°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3280 ($\equiv C-H$); 2135 ($C\equiv C$); 1658, 1618, 1605, 1596

(C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.49 т (1H, ($\equiv\text{CH}$), 3.86 с (3H, MeO), 4.67 д (2H, CH_2O), 4.78 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 434 $[M]^+$. Найдено, %: C 74.87; H 7.13. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.63; H 6.96. M 434.52.

9-(3-Метокси-4-циклогептилоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LVI). Выход 88%, т. пл. 194-195°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1677, 1664, 1654, 1625, 1600 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.67 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 492 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.87; H 8.54. $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 75.58; H 8.18. M 492.65.

9-(4-Бензилокси-3-метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LVII). Выход 89%, т. пл. 204-205°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1663, 1622, 1604, 1592 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.70 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 486 $[M]^+$. Найдено, %: C 76.70; H 7.22. $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 76.52; H 7.04. M 486.60.

9-(4-Метокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LVIII). Выход 86%, т. пл. 193-194°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1666, 1659, 1623, 1606, 1597 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.79 с (3H, MeO), 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 424 $[M]^+$. Найдено, %: C 73.90; H 7.68. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 73.56; H 7.60. M 424.53.

9-(3,4-Диэтоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LIX). Выход 88%, т. пл. 143-144°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680, 1667, 1627, 1604, 1590 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 438 $[M]^+$. Найдено, %: C 74.28; H 7.79. $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 73.94; H 7.81. M 438.56.

9-(4-Изопропокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LX). Выход 80%, т. пл. 137-138°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1662, 1623, 1600, 1590 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 452 $[M]^+$. Найдено, %: C 74.79; H 8.26. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.31; H 8.02. M 452.58.

9-(4-Бутокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXI). Выход 87%, т. пл. 46-47°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1665, 1625, 1604, 1592 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[M]^+$. Найдено, %: C 74.97; H 8.08. $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.65; H 8.21. M 466.61.

9-(4-Изобутокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXII). Выход 87%, т. пл. 119-120°C. ИК

спектр, ν , cm^{-1} : 1662, 1625, 1602, 1593 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.68 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.08; H 8.45. $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.65; H 8.21. M 466.61.

9-(4-Изопентилокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXIII). Выход 88%, т. пл. 99-100°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1676, 1664, 1624, 1605, 1594 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.17; H 8.49. $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.97; H 8.39. M 480.64.

9-(4-Гексилокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXIV). Выход 86%, т. пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1667, 1655, 1622, 1605, 1590 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.63; H 8.55. $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 75.27; H 8.56. M 494.66.

9-(4-Гексилокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXV). Выход 86%, т. пл. 72-73°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1668, 1654, 1622, 1605, 1590 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 522 $[M]^+$. Найдено, %: C 76.10; H 9.02. $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 75.83; H 8.87. M 522.72.

9-(4-Пентадеканоилокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXVI). Выход 85%, т. пл. 31-32°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1667, 1624, 1605, 1590 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.68 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 620 $[M]^+$. Найдено, %: C 77.81; H 9.99. $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 77.38; H 9.74. M 620.90.

9-(4-Циклогептилокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXVII). Выход 84%, т. пл. 194-195°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680, 1669, 1627, 1606, 1601 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.67 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 506 $[M]^+$. Найдено, %: C 76.12; H 8.36. $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 75.86; H 8.36. M 506.30.

9-(4-Бензилокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXVIII). Выход 89%, т. пл. 152-153°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1663, 1623, 1604, 1589 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.71 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 500 $[M]^+$. Найдено, %: C 77.10; H 7.34. $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 76.77; H 7.25. M 500.63.

9-(3,4-Дибутоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXIX). Выход 88%, т. пл. 76-77°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} :

1667, 1625, 1601, 1590 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.68 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.63; H 8.71. $C_{31}H_{42}O_5$. Вычислено, %: C 75.27; H 8.56. M 494.66.

9-(3-Бензилокси-4-метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXX). Выход 84%, т. пл. 216-217°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1667, 1622, 1604, 1593 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.74 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 486 $[M]^+$. Найдено, %: C 76.34; H 7.32. $C_{31}H_{34}O_5$. Вычислено, %: C 76.52; H 7.04. M 486.60.

9-(3,4-Дибензилоксиметоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXXI). Выход 86%, т. пл. 44-45°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1669, 1630, 1594 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.74 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 562 $[M]^+$. Найдено, %: C 79.20; H 7.00. $C_{37}H_{38}O_5$. Вычислено, %: C 78.98; H 6.81. M 562.69.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил метилкарбонат (LXXII). Выход 85%, т. пл. 178-179°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1765 ($C=O$), 1665, 1659, 1625, 1609 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.86 с (6H, 2MeO), 4.72 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 454 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.05; H 6.93. $C_{26}H_{30}O_7$. Вычислено, %: C 68.71; H 6.65. M 454.51.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил этилкарбонат (LXXIII). Выход 86%, т. пл. 154-155°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1758 ($C=O$), 1667, 1624, 1603 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.85 с (3H, MeO), 4.71 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 468 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.61; H 7.00. $C_{27}H_{32}O_7$. Вычислено, %: C 69.21; H 6.88. M 468.54.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил 2-хлорбензоат (LXXIV). Выход 82%, т. пл. 183-184°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1754 ($C=O$); 1655, 1625, 1604 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.86 с (3H, MeO), 4.79 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 534 $[M]^+$. Найдено, %: C 70.03; H 6.05; Cl 6.10. $C_{31}H_{31}ClO_6$. Вычислено, %: C 69.59; H 5.84; Cl 6.63. M 535.03.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил 3-нитробензоат (LXXV). Выход 80%, т. пл. 233-234°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1751 ($C=O$); 1660, 1619, 1503 ($C=CC=O$); 1536, 1361 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.82 с (3H, MeO), 4.80 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 545 $[M]^+$. Найдено, %: C 68.50; H 5.72; N 2.03. $C_{31}H_{31}NO_8$. Вычислено, %: C 68.25; H 5.73; N 2.57. M 545.58.

2-Этокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил метилкарбонат (LXXVI). Выход 85%, т. пл. 182-183°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1763 (C=O), 1667, 1662, 1621, 1605 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.86 с (3H, MeO), 4.71 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 468 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.53; H 7.04. $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_7$. Вычислено, %: C 69.21; H 6.88. M 468.54.

2-Этокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил этилкарбонат (LXXVII). Выход 85%, т. пл. 142-143°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 (C=O), 1662, 1622, 1605 (C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.73 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 482 $[M]^+$. Найдено, %: C 69.95; H 7.25. $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_7$. Вычислено, %: C 69.69; H 7.10. M 482.57.

2-Этокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил 3-нитробензоат (LXXVIII). Выход 83%, т. пл. 126-127°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1748 (C=O); 1663, 1626, 1602, 1504 (C=CC=O); 1533, 1358 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.80 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 559 $[M]^+$. Найдено, %: C 68.52; H 6.14; N 2.12. $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{NO}_8$. Вычислено, %: C 68.68; H 5.94; N 2.50. M 559.61. Рис. 38.

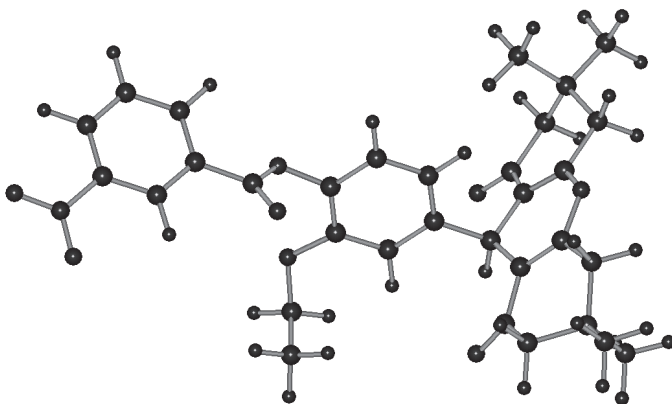
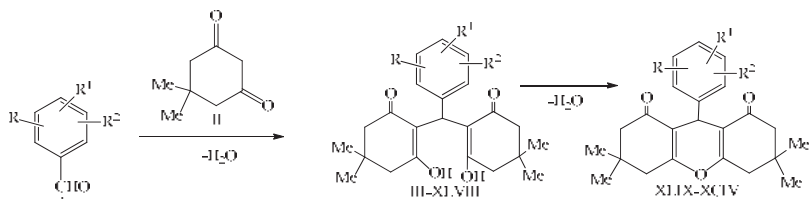


Рис. 38. МПДП ПМЗ модель соединения (LXXVIII),
теплота образования $H_f = -99.6$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.2$ Дб.
Более подробно материалы подглавы 6.2. изложены в работе [390].

6.3. Синтез функционально замещенных 2,2¹-арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) и 3,3,6,6-тетраметил-9-арил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дионов

В работе [397] описан препаративный метод синтеза ряда функционально замещенных 2,2¹-арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) (III-XLVIII), полученных конденсацией Кневенагеля замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с димедоном (II) в метаноле в присутствии каталитических количеств триэтиламина [206, 361, 391]. Последующей циклизацией соединений (III-XLVIII) в кипящем бензоле в присутствии волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора [392, 393] и с отгонкой образующейся в процессе реакции воды с использованием ловушки Дина-Старка [207], были синтезированы соответствующие функционально замещенные 3,3,6,6-триметил-9-арил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дионы (XLIX-XCIV).

Были подобраны оптимальные условия при синтезе соединений (III-XCVIII), позволяющие в ряде случаев предотвратить гидролиз или алкоголиз сложноэфирных групп, присутствующих в целевых соединениях.



$R = R^1 = R^2 = H$ (III, XLIX); $R = R^1 = H$, $R^2 = 4-(HO)$ (IV, L), $4-(MeO)$ (V, LI), $4-(CO_2H)$ (VI, LII); $R = H$, $R^1 = 2-(HO)$, $R^2 = 4-(HO)$ (VII, LIII), $3-(MeO)$ (VIII, LIV); $R = H$, $R^1 = 3-(HO)$, $R^2 = 4-(MeO)$ (IX, LV); $R^1 + R^2 = 3,4-(OCH_2O)$ (X, LVI); $R = H$, $R^1 = 3-(MeO)$, $R^2 = 4-(HO)$ (XI, LVII); $R = 2-(Br)$, $R^1 = 4-(MeO)$, $R^2 = 5-(MeO)$ (XII, LVIII); $R = H$, $R^1 = 3-(MeO)$, $R^2 = 4-(MeCO_2)$ (XIII, LIX), $4-(EtCO_2)$ (XIV, LX), $4-(PrCO_2)$ (XV, LXI), $4-(i-PrCO_2)$ (XVI, LXII), $4-(BuCO_2)$ (XVII, LXIII), $4-(i-BuCO_2)$ (XVIII, LXIV), $4-(t-BuCO_2)$ (XIX, LXV), $4-[Me(CH_2)_8CO_2]$ (XX, LXVI), $4-[Me(CH_2)_{11}CO_2]$ (XXI, LXVII), $4-[Me(CH_2)_{16}CO_2]$ (XXII, LXVIII), $4-(C_6H_5CO_2)$ (XXIII, LXIX); $R = H$, $R^1 = 3-(EtO)$, $R^2 = 4-(HO)$ (XXIV, LXX), $4-(MeO)$ (XXV, LXXI), $4-(MeCO_2)$ (XXVI, LXXII), $4-(EtCO_2)$ (XXVII, LXXIII), $4-(PrCO_2)$ (XXVIII, LXXIV), $4-(i-PrCO_2)$ (XXIX, LXXV), $4-(BuCO_2)$ (XXX, LXXVI), $4-(i-BuCO_2)$ (XXXI, LXXVII), $4-(t-BuCO_2)$ (XXXII, LXXVIII), $4-(C_6H_5CO_2)$ (XXXIII, LXXIX); $R = R^1 = H$, $R^2 = 4-(Z^1CO_2)$ (XXXIV, LXXX); $R = H$, $R^1 = 2-(Z^1CO_2)$, $R^2 = 3-(MeO)$ (XXXV, LXXXI); $R^1 = 3-(Z^1CO_2)$, $R^2 = 4-(MeO)$ (XXXVI, LXXXII); $R^1 = 3-(MeO)$, $R^2 = 4-(Z^1CO_2)$ (XXXVII, LXXXIII); $R^1 = 3-(EtO)$, $R^2 = 4-(Z^1CO_2)$ (XXXVIII, LXXXIV); $R = R^1 = H$, $R^2 = 4-(Z^2CO_2)$ (XXXIX, LXXXV); $R = H$, $R^1 = 2-(Z^2CO_2)$, $R^2 = 3-(MeO)$ (XL, LXXXVI); $R^1 = 3-(Z^2CO_2)$, $R^2 = 4-(MeO)$ (XLI, LXXXVII); $R^1 = 3-(MeO)$, $R^2 = 4-(Z^2CO_2)$ (XLII, LXXXVIII); $R^1 = 3-(EtO)$, $R^2 = 4-(Z^2CO_2)$ (XLIII, LXXXIX); $R = R^1 = H$, $R^2 = 4-(Z^3CO_2)$ (XLIV, XC); $R = H$, $R^1 = 2-(Z^3CO_2)$, $R^2 = 3-(MeO)$ (XLV, XCI); $R^1 = 3-(Z^3CO_2)$, $R^2 = 4-(MeO)$ (XLVI, XCII); $R^1 = 3-(MeO)$, $R^2 = 4-(Z^3CO_2)$ (XLVII, XCIII); $R^1 = 3-(EtO)$, $R^2 = 4-(Z^3CO_2)$ (XLVIII, XCIV).

бесцветные 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 и хромато-масс спектров.

В ИК спектрах 2,2¹-арилметилена-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) (III-XLVIII) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения ($\nu \pm 2$, см^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3081, 3059, 3023, 776, 721, 695; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2962, 2930, 2872; $\text{C=O}_{\text{эфирн.}}$ – 1765-1720; C=CC=O и $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1595, 1510 и 1375; C-O – 1275-1010 и отсутствовала полоса поглощения $\text{C=O}_{\text{альдегид.}}$ – 1695-1680, характерная для исходных бензальдегидов ванилинового ряда (I) [166, 168, 169]. В ИК спектрах ксантенов (XLIX-LXXIX, LXXXIII, LXXXIV, LXXXVIII, LXXXIX, XCIII, XCIV) – полосы поглощения ($\nu \pm 2$, см^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3001, 3070, 3059, 3042, 3004, 842, 820, 760, 684, 570; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2958, 2946, 2835, 2877, 2839; $\text{C=O}_{\text{эфирн.}}$ – 1770-1720; C=CC=O и $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1680, 1666, 1626, 1606, 1508, 1376; C-O – 1260, 1235, 1195, 1165, 1137, 1110.

В ЯМР ^1H спектрах 2,2¹-арилметилена-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-еноны) (III-XLVIII) присутствовали следующие сигналы протонов ($\delta \pm 0.05$, м.д.): 1.10 с и 1.20 с (12H , $2\text{Me}_2\text{C}$), 2.40 с (8H , 4CH_2), 5.50 уш. с (1H , CHAr), ароматические протоны проявлялись в области 6.90-8.20, 11.90 уш. с (2H , 2OH); сигналы протонов группы (MeO) – в диапазоне 3.70-3.90 с (3H , Me), сигналы протонов группы (EtO) – в интервале 0.85-1.40 т (3H , Me) и квартета при 3.60-4.40 (2H , CH_2). В ЯМР ^1H спектрах ксантенов (XLIX-LXXIX, LXXXIII, LXXXIV, LXXXVIII, LXXXIX, XCIII, XCIV) присутствовали сигналы протонов ($\delta \pm 0.05$, м.д.): 0.99 с и 1.09 с (12H , $2\text{Me}_2\text{C}$), 2.19 с и 2.45 с (8H , 4CH_2), 4.65 уш. с (1H , CHAr).

В ИК и ЯМР ^1H спектрах соединений (III-XCIV) присутствовали полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноефирных групп [166, 168, 169].

2,2¹-Арилметилена-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-еноны) (III-VI, IX-XI, XIII-XXXIV, XXXVI-XXXIX, XLI-XLIV, XLVI-XLVIII). В одnogорлую круглодонную колбу объемом 100 мл помещали 0.01 моль замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I), 0.02 моль димедона (II), 0.1 г триэтиламина и 50 мл абсолютного метанола. Смесь кипятили 1 ч, затем раствор охлаждали до 0-5°C. Целевые продукты фильтровали через стеклянный пористый фильтр, промывали холодным метанолом, сушили на воздухе 6-8 ч.

2,2'-(Фенилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (III). Выход 89%, т. пл. 204-205°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.53 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 350 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 75.26; H 7.79. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 74.97; H 7.66. M 368.47.

2,2'-(4-Гидроксифенилметилден)бис(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (IV). Выход 88%, т. пл. 194-195°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.47 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 366 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 72.13; H 7.48. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 71.85; H 7.34. M 384.47.

2,2'-(4-Метоксифенилметилден)бис(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (V). Выход 89%, т. пл. 156-157°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1598, 1510 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 380 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 72.57; H 7.83. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 72.34; H 7.59. M 398.49.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]бензойная кислота (VI). Выход 86%, т. пл. 241-242°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1719 ($\text{C}=\text{O}_{\text{карбок.}}$), 1593, 1532 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.35 с (1H, CH), 10.20 (1H, CO_2H). Масс-спектр: m/z 394 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 70.36; H 6.99. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.88; H 6.84. M 412.48.

2,2'-(3-Гидрокси-4-метоксифенилметилден)бис(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (IX). Выход 83%, т. пл. 133-134°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1592, 1510 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.78 с (3H, MeO), 5.50 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 396 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 69.76; H 7.19. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.54; H 7.30. M 414.49.

2,2'-(Бензо[d][1,3]диоксол-5-илметилден)бис(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (X). Выход 89%, т. пл. 148-149°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1594, 1503, 1488 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.44 с (1H, CH), 5.92 (2H, OCH_2O). Масс-спектр: m/z 394 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 70.19; H 6.99. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.88; H 6.84. M 412.48.

2,2'-(4-Гидрокси-3-метоксифенилметилден)бис(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XI). Выход 85%, т. пл. 207-208°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1591, 1514 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.77 с (3H, MeO), 5.50 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 396 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Найдено, %: C 69.88; H 7.54. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.54; H 7.30. M 414.49.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил ацетат (XIII). Выход 84%, т. пл. 177-178°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1759 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфирн.}}$), 1600, 1509 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.29 с (3H,

MeCO₂), 3.73 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 438 $[M-H_2O]^+$.
Найдено, %: C 68.80; H 7.25. C₂₆H₃₂O₇. Вычислено, %: C 68.40; H 7.07. *M* 456.53.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил пропионат (XIV). Выход 85%, т. пл. 167-168°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1757 (C=O эфирн.), 1599, 1510 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.72 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 452 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: C 69.26; H 7.44. C₂₇H₃₄O₇. Вычислено, %: C 68.92; H 7.28. *M* 470.55.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил бутират (XV). Выход 83%, т. пл. 152-153°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1756 (C=O эфирн.), 1597, 1510 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.72 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: C 69.75; H 7.63. C₂₈H₃₆O₇. Вычислено, %: C 69.40; H 7.49. *M* 484.58.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил изобутират (XVI). Выход 88%, т. пл. 158-159°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1767, 1746 (C=O эфирн.), 1600, 1510 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.71 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: C 69.82; H 7.57. C₂₈H₃₆O₇. Вычислено, %: C 69.40; H 7.49. *M* 484.58.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил валерат (XVII). Выход 86%, т. пл. 63-64°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1761 (C=O эфирн.), 1595, 1509 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.72 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: C 70.13; H 7.81. C₂₉H₃₈O₇. Вычислено, %: C 69.86; H 7.68. *M* 498.61.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил изовалерат (XVIII). Выход 85%, т. пл. 153-154°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1760 (C=O эфирн.), 1594, 1508 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.71 с (3H, MeO), 5.51 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: C 70.06; H 7.78. C₂₉H₃₈O₇. Вычислено, %: C 69.86; H 7.68. *M* 498.61.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил пивалат (XIX). Выход 88%, т. пл. 72-73°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1755 (C=O эфирн.), 1595, 1509 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.27 с (9H, Me₃C), 3.72 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: C 70.10; H 7.77. C₂₉H₃₈O₇. Вычислено, %: C 69.86; H 7.68. *M* 498.61.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил капринат (XX). Выход 87%, т. пл. 73-74°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1760 (C=O эфирн.), 1595, 1509 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.71 с (3H, MeO),

5.53 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 550 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 71.99; Н 8.76. $C_{34}H_{48}O_7$. Вычислено, %: С 71.80; Н 8.51. M 568.74.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил тридеканоат (XXI). Выход 86%, т. пл. 45-46°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1762 (C=O эфирн.), 1595, 1509 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.72 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 592 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 73.18; Н 9.10. $C_{37}H_{54}O_7$. Вычислено, %: С 72.75; Н 8.91. M 610.82.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил стеарат (XXII). Выход 85%, т. пл. 37-38°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1761 (C=O эфирн.), 1595, 1509 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.71 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 662 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 74.39; Н 9.32. $C_{42}H_{64}O_7$. Вычислено, %: С 74.08; Н 9.47. M 680.95.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил бензоат (XXIII). Выход 88%, т. пл. 204-205°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1748 (C=O эфирн.), 1582, 1511 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.73 с (3H, MeO), 5.57 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 500 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 72.11; Н 6.38. $C_{31}H_{34}O_7$. Вычислено, %: С 71.80; Н 6.61. M 518.60.

2,2'-(4-Гидрокси-3-этоксифенилметил)ен)бис(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXIV). Выход 86%, т. пл. 154-155°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1597, 1518 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.40 т (3H, MeCH₂), 3.99 к (2H, MeCH₂), 5.49 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 410 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 70.43; Н 7.40. $C_{25}H_{32}O_6$. Вычислено, %: С 70.07; Н 7.53. M 428.22.

2,2'-(4-Метокси-3-этоксифенилметил)ен)бис(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енон) (XXV). Выход 84%, т. пл. 146-147°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1597, 1514 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.84 с (3H, MeO), 5.50 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 424 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 70.87; Н 7.86. $C_{26}H_{34}O_6$. Вычислено, %: С 70.56; Н 7.74. M 442.54.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил ацетат (XXVI). Выход 82%, т. пл. 175-176°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1767 (C=O эфирн.), 1594, 1514 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.28 с (3H, MeCO₂), 5.48 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 452 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 69.36; Н 7.41. $C_{27}H_{34}O_7$. Вычислено, %: С 68.92; Н 7.28. M 470.55.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил пропионат (XXVII). Выход 84%, т. пл. 124-125°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1759 (C=O эфирн.), 1594, 1513 (C=CC=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.52 с (1H,

CH). Масс-спектр: m/z 466 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 69.71; Н 7.38. $C_{28}H_{36}O_7$. Вычислено, %: С 69.40; Н 7.49. M 484.58.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил бутират (XXVIII). Выход 85%, т. пл. 123-124°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1761 ($C=O$ эфирн.), 1593, 1508 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 70.12; Н 7.86. $C_{29}H_{38}O_7$. Вычислено, %: С 69.86; Н 7.68. M 498.61.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил изобутират (XXIX). Выход 85%, т. пл. 147-148°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1782, 1763 ($C=O$ эфирн.), 1595, 1509 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 70.16; Н 7.51. $C_{29}H_{38}O_7$. Вычислено, %: С 69.86; Н 7.68. M 498.61.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил валерат (XXX). Выход 83%, т. пл. 132-133°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1761 ($C=O$ эфирн.), 1593, 1509 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 70.56; Н 7.97. $C_{30}H_{40}O_7$. Вычислено, %: С 70.29; Н 7.86. M 512.63.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил изовалерат (XXXI). Выход 85%, т. пл. 119-120°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 ($C=O$ эфирн.), 1595, 1510 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 70.67; Н 7.91. $C_{30}H_{40}O_7$. Вычислено, %: С 70.29; Н 7.86. M 512.63.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил пивалат (XXXII). Выход 88%, т. пл. 152-153°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1751 ($C=O$ эфирн.), 1596, 1510 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.27 с (9H, Me_3C), 5.52 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 70.60; Н 7.99. $C_{30}H_{40}O_7$. Вычислено, %: С 70.29; Н 7.86. M 512.63.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил бензоат (XXXIII). Выход 84%, т. пл. 65-66°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1743 ($C=O$ эфирн.), 1592, 1509 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.58 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 514 $[M-H_2O]^+$. Найдено, %: С 72.62; Н 6.90. $C_{32}H_{36}O_7$. Вычислено, %: С 72.16; Н 6.81. M 532.62.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]фенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXXIV). Выход 82%, т. пл. 86-87°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1731 ($C=O$ эфирн.), 1593, 1511 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.:

5.50 с (1H, CH), 7.04 (1H, CH_{изоксаз.}). Найдено, %: C 71.82; H 6.28; N 2.04. C₃₃H₃₃NO₇. Вычислено, %: C 71.34; H 5.99; N 2.52. *M* 555.62.

5-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXXVI). Выход 82%, т. пл. 221-222°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1746 (C=O эфирн.), 1595, 1511 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.81 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH), 7.05 (1H, CH_{изоксаз.}). Найдено, %: C 70.18; H 6.10; N 1.99. C₃₄H₃₅NO₈. Вычислено, %: C 69.73; H 6.02; N 2.39. *M* 585.64.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXXVII). Выход 82%, т. пл. 197-198°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1776 (C=O эфирн.), 1596, 1511 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.77 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH), 7.05 (1H, CH_{изоксаз.}). Найдено, %: C 70.24; H 6.21; N 1.90. C₃₄H₃₅NO₈. Вычислено, %: C 69.73; H 6.02; N 2.39. *M* 585.64.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXXVIII). Выход 83%, т. пл. 176-177°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1766 (C=O эфирн.), 1596, 1509 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 5.52 с (1H, CH), 7.05 (1H, CH_{изоксаз.}). Найдено, %: C 70.48; H 6.53; N 2.12. C₃₅H₃₇NO₈. Вычислено, %: C 70.10; H 6.22; N 2.34. *M* 599.67.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]фенил 5-(4-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXIX). Выход 82%, т. пл. 77-78°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1748, 1732 (C=O эфирн.), 1595, 1504 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 5.50 с (1H, CH), 7.04 (1H, CH_{изоксаз.}). Найдено, %: C 71.97; H 6.39; N 2.11. C₃₄H₃₅NO₇. Вычислено, %: C 71.69; H 6.19; N 2.46. *M* 569.64.

5-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил 5-(4-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XLI). Выход 82%, т. пл. 181-182°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1747 (C=O эфирн.), 1594, 1511 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.43 с (3H, MeC₆H₄), 3.82 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH), 7.00 (1H, CH_{изоксаз.}). Найдено, %: C 70.44; H 6.38; N 2.05. C₃₅H₃₇NO₈. Вычислено, %: C 70.10; H 6.22; N 2.34. *M* 599.67.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил 5-(4-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XLII). Выход 81%, т. пл. 91-92°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1756 (C=O эфирн.), 1595, 1509 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.42 с (3H, MeC₆H₄), 3.74 с (3H, MeO), 5.58 с (1H, CH), 7.01 (1H,

CH_{изоксаз.}). Найдено, %: C 70.39; H 6.17; N 1.96. C₃₅H₃₇NO₈. Вычислено, %: C 70.10; H 6.22; N 2.34. *M* 599.67.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил 5-(4-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XLIII). Выход 82%, т. пл. 177-178°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1763 (C=O эфирн.), 1594, 1510 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.43 с (3H, MeC₆H₄), 5.52 с (1H, CH), 7.01 (1H, CH_{изоксаз.}). Найдено, %: C 70.81; H 6.64; N 1.90. C₃₆H₃₉NO₈. Вычислено, %: C 70.46; H 6.41; N 2.28. *M* 613.70.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]фенил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XLIV). Выход 84%, т. пл. 66-67°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1741 (C=O эфирн.), 1592, 1506 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 5.50 с (1H, CH). Найдено, %: C 57.92; H 4.43; Cl 12.11; N 2.10; S 5.16. C₂₇H₂₇Cl₂NO₆S. Вычислено, %: C 57.45; H 4.82; Cl 12.56; N 2.48; S 5.68. *M* 564.48.

5-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XLVI). Выход 83%, т. пл. 74-75°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1756 (C=O эфирн.), 1595, 1511 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.81 с (3H, MeO), 5.52 с (1H, CH). Найдено, %: C 56.88; H 5.06; Cl 11.60; N 2.03; S 4.95. C₂₈H₂₉Cl₂NO₇S. Вычислено, %: C 56.57; H 4.92; Cl 11.93; N 2.36; S 5.39. *M* 594.50.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-метоксифенил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XLVII). Выход 81%, т. пл. 88-89°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1756 (C=O эфирн.), 1593, 1508 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.73 с (3H, MeO), 5.56 с (1H, CH). Найдено, %: C 56.92; H 5.12; Cl 11.57; N 2.12; S 4.98. C₂₈H₂₉Cl₂NO₇S. Вычислено, %: C 56.57; H 4.92; Cl 11.93; N 2.36; S 5.39. *M* 594.50.

4-[бис(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)метил]-2-этоксифенил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XLVIII). Выход 82%, т. пл. 85-86°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1756 (C=O эфирн.), 1594, 1507 (C=CC=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 5.62 с (1H, CH). Найдено, %: C 57.72; H 5.12; Cl 11.57; N 2.12; S 4.98. C₂₉H₃₁Cl₂NO₇S. Вычислено, %: C 56.57; H 5.39; Cl 11.16; N 2.05; S 4.88. *M* 608.53.

Ксантены (XLIX-LXXIX). В одnogорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещали 0.01 моль 2,2'-арилметилен-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енона) (III-XXXIII) 0.5 г сульфокатионита «ФИБАН К-1» и 75 мл бензола. Смесь кипятили 16-18 ч, контролируя полноту прохождения реакции по количеству

выделившейся в насадке Дина-Старка воды (около 0.2 мл), отделяли сульфокатионит фильтрованием через стеклянный пористый фильтр. Растворитель удаляли. Гидроксил- и карбоксилсодержащие ксантены (L, LII-LV, LVII, LXX) очищали низкотемпературной кристаллизацией из смеси бензола с гексаном. Остальные соединения (XLIX, LI, LVI, LVIII-LXIX, LXXI-LXXIX) – колоночной хроматографией на Al_2O_3 (60-100 мкм, нейтральный, II степени активности по Брокману), элюент – бензол.

3,3,6,6-Тетраметил-9-фенил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (XLIX). Выход 82%, т. пл. 209-210°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1680, 1661, 1626 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.65 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 350 $[M]^+$. Найдено, %: C 79.12; H 7.58. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 78.83; H 7.48. M 350.45.

9-(4-Гидроксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (L). Выход 80%, т. пл. 250-251°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1681, 1663, 1648, 1613, 1595 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.67 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 366 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.71; H 7.32. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 75.38; H 7.15. M 366.45.

9-(4-Метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LI). Выход 82%, т. пл. 253-254°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1679, 1666, 1626, 1608, 1585 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.72 с (3H, MeO), 4.67 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 380 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.97; H 7.58. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 75.76; H 7.42. M 380.48.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)бензойная кислота (LII). Выход 84%, т. пл. 278-279°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1716 ($\text{C}=\text{O}_{\text{карбокс.}}$), 1677, 1665, 1646, 1618 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.82 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 394 $[M]^+$. Найдено, %: C 73.41; H 6.34. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 73.08; H 6.64. M 394.46.

9-(2,4-Дигидроксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LIII). Выход 78%, т. пл. 251-252°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1663, 1621, 1608, 1588 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 382 $[M]^+$. Найдено, %: C 72.44; H 7.00. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 72.23; H 6.85. M 382.45.

9-(2-Гидрокси-3-метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LIV). Выход 76%, т. пл. 241-242°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1641, 1614, 1590, 1583 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.88 с

(3H, MeO), 4.68 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 396 $[M]^+$. Найдено, %: С 72.98; Н 7.06. $C_{24}H_{28}O_5$. Вычислено, %: С 72.70; Н 7.12. M 396.48.

9-(3-Гидрокси-4-метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LV). Выход 79%, т. пл. 264-265°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680, 1665, 1625, 1595 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.80 с (3H, MeO), 4.67 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 396 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.05; Н 7.23. $C_{24}H_{28}O_5$. Вычислено, %: С 72.70; Н 7.12. M 396.48.

9-(Бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LVI). Выход 80%, т. пл. 219-220°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1661, 1625 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.68 с (1H, CH), 5.87 с (2H, OCH₂O). Масс-спектр: m/z 394 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.26; Н 6.19. $C_{24}H_{26}O_5$. Вычислено, %: С 73.08; Н 6.64. M 394.46.

9-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LVII). Выход 78%, т. пл. 228-229°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670, 1659, 1624, 1599 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.87 с (3H, MeO), 4.67 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 396 $[M]^+$. Найдено, %: С 72.85; Н 7.28. $C_{24}H_{28}O_5$. Вычислено, %: С 72.70; Н 7.12. M 396.48.

9-(2-Бром-4,5-диметоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LVIII). Выход 77%, т. пл. 200-201°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1671, 1630, 1602 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.80 с (3H, MeO), 3.86 с (3H, MeO), 4.91 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 488 $[M]^+$. Найдено, %: С 61.56; Н 6.13; Br 15.96. $C_{25}H_{29}BrO_5$. Вычислено, %: С 61.35; Н 5.97; Br 16.33.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил ацетат (LIX). Выход 76%, т. пл. 148-149°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1759 ($C=O$ эфирн.), 1664, 1625, 1603 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.23 с (3H, MeCO₂), 3.81 с (3H, MeO), 4.72 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 438 $[M]^+$. Найдено, %: С 71.49; Н 7.10. $C_{26}H_{30}O_6$. Вычислено, %: С 71.21; Н 6.90. M 438.51.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил пропионат (LX). Выход 78%, т. пл. 162-163°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1762 ($C=O$ эфирн.), 1657, 1626, 1603 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.82 с (3H, MeO), 4.76 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 452 $[M]^+$. Найдено, %: С 71.92; Н 7.25. $C_{27}H_{32}O_6$. Вычислено, %: С 71.66; Н 7.13. M 452.54.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил бутират (LXI). Выход 76%, т. пл. 149-150°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1764 ($C=O$ эфирн.), 1634, 1622, 1605 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.81 с

(3H, MeO), 4.73 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[M]^+$. Найдено, %: C 72.40; H 7.44. $C_{28}H_{34}O_6$. Вычислено, %: C 72.08; H 7.35. M 466.57.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил изобутират (LXII). Выход 77%, т. пл. 148-149°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1764 ($C=O$ эфирн.), 1665, 1622, 1604 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.81 с (3H, MeO), 4.74 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[M]^+$. Найдено, %: C 72.43; H 7.52. $C_{28}H_{34}O_6$. Вычислено, %: C 72.08; H 7.35. M 466.57.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил валерат (LXIII). Выход 76%, т. пл. 135-136°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1762 ($C=O$ эфирн.), 1657, 1625, 1603 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.82 с (3H, MeO), 4.73 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M]^+$. Найдено, %: C 72.74; H 7.62. $C_{29}H_{36}O_6$. Вычислено, %: C 72.48; H 7.55. M 480.59.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил изовалерат (LXIV). Выход 76%, т. пл. 167-168°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1757 ($C=O$ эфирн.), 1677, 1664, 1655, 1623, 1604 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.82 с (3H, MeO), 4.73 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M]^+$. Найдено, %: C 72.81; H 7.75. $C_{29}H_{36}O_6$. Вычислено, %: C 72.48; H 7.55. M 480.59.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил пивалат (LXV). Выход 79%, т. пл. 167-168°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 ($C=O$ эфирн.), 1663, 1625, 1606 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.32 с (9H, Me_3C), 3.80 с (3H, MeO), 4.71 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M]^+$. Найдено, %: C 72.34; H 7.71. $C_{29}H_{36}O_6$. Вычислено, %: C 72.48; H 7.55. M 480.59.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил капринат (LXVI). Выход 75%, т. пл. 73-74°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1762 ($C=O$ эфирн.), 1664, 1625, 1604 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.82 с (3H, MeO), 4.75 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 550 $[M]^+$. Найдено, %: C 74.39; H 8.72. $C_{34}H_{46}O_6$. Вычислено, %: C 74.15; H 8.42. M 550.73.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил тридеcanoат (LXVII). Выход 78%, т. пл. 64-65°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1763 ($C=O$ эфирн.), 1661, 1625, 1604 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.81 с (3H, MeO), 4.74 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 592 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.25; H 9.04. $C_{37}H_{52}O_6$. Вычислено, %: C 74.96; H 8.84. M 592.81.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил стеарат (LXVIII). Выход 75%, т. пл. 73-74°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1764 ($C=O$ эфирн.), 1662, 1624, 1603 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.81 с

(3H, MeO), 4.74 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 662 $[M]^+$. Найдено, %: С 76.38; Н 9.61. $C_{42}H_{62}O_6$. Вычислено, %: С 76.09; Н 9.43. M 662.94.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил бензоат (LXIX). Выход 79%, т. пл. 221-222°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1745, 1735 ($C=O$ эфирн.), 1675, 1662, 1621, 1603 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.82 с (3H, MeO), 4.81 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 500 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.21; Н 6.68. $C_{31}H_{32}O_6$. Вычислено, %: С 74.38; Н 6.44. M 500.58.

9-(4-Гидрокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXX). Выход 77%, т. пл. 196-197°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1664, 1627, 1617, 1602 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.62 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 410 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.27; Н 7.54. $C_{25}H_{30}O_5$. Вычислено, %: С 73.15; Н 7.37. M 410.50.

9-(4-Метокси-3-этоксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (LXXI). Выход 76%, т. пл. 193-194°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1666, 1659, 1623, 1606, 1597 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.79 с (3H, MeO), 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 424 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.90; Н 7.68. $C_{26}H_{32}O_5$. Вычислено, %: С 73.56; Н 7.60. M 424.53.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенил ацетат (LXXII). Выход 78%, т. пл. 131-132°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1764 ($C=O$ эфирн.), 1678, 1665, 1625, 1604 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.24 с (3H, MeCO₂), 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 452 $[M]^+$. Найдено, %: С 71.86; Н 7.35. $C_{27}H_{32}O_6$. Вычислено, %: С 71.66; Н 7.13. M 452.54.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенил пропионат (LXXIII). Выход 78%, т. пл. 142-143°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1763 ($C=O$ эфирн.), 1675, 1663, 1622, 1604 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.73 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 466 $[M]^+$. Найдено, %: С 72.34; Н 7.62. $C_{28}H_{34}O_6$. Вычислено, %: С 72.08; Н 7.35. M 466.57.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенилфенил бутират (LXXIV). Выход 76%, т. пл. 137-138°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1759 ($C=O$ эфирн.), 1665, 1621, 1603 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.73 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M]^+$. Найдено, %: С 72.70; Н 7.82. $C_{29}H_{36}O_6$. Вычислено, %: С 72.48; Н 7.55. M 480.59.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенилфенил изобутират (LXXV). Выход 78%, т. пл. 113-114°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1758 ($C=O$ эфирн.), 1663, 1624, 1604 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ ,

м.д.: 4.69 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 480 $[M]^+$. Найдено, %: С 72.72; Н 7.39. $C_{29}H_{36}O_6$. Вычислено, %: С 72.48; Н 7.55. M 480.59.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенилфенил валерат (LXXVI). Выход 76%, т. пл. 122-123°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760 ($C=O$ эфирн.), 1665, 1622, 1603 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.72 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.17; Н 7.98. $C_{30}H_{38}O_6$. Вычислено, %: С 72.85; Н 7.74. M 494.62.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенилфенил изовалерат (LXXVII). Выход 75%, т. пл. 124-125°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1757 ($C=O$ эфирн.), 1666, 1624, 1603 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.72 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.05; Н 7.90. $C_{30}H_{38}O_6$. Вычислено, %: С 72.85; Н 7.74. M 494.62.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенилфенил пивалат (LXXVIII). Выход 74%, т. пл. 152-123°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1749 ($C=O$ эфирн.), 1663, 1623, 1605 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.33 с (9H, Me_3C), 4.71 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 494 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.11; Н 7.63. $C_{30}H_{38}O_6$. Вычислено, %: С 72.85; Н 7.74. M 494.62.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенилфенил бензоат (LXXIX). Выход 75%, т. пл. 65-66°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750, 1733 ($C=O$ эфирн.), 1680, 1664, 1623, 1602 ($C=CC=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.79 с (1H, CH). Масс-спектр: m/z 514 $[M]^+$. Найдено, %: С 75.03; Н 6.48. $C_{32}H_{34}O_6$. Вычислено, %: С 74.69; Н 6.66. M 514.61.

Ксантены (LXXXIII, LXXXIV, LXXXVIII, LXXXIX, XCIII, XCIV). К 0.01 моль ксантенсодержащего фенола (LVII, LXX) и 0.01 моль сухого триэтиламина, растворенных в 50 мл сухого диэтилового эфира при перемешивании добавляли порциями 0.01 моль соответствующего хлорангидрида изоксазол- (XCV, XCVI) или 4,5-дихлоризотиазолкарбоновой кислоты (XCVII). 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 (LXXXIII, LXXXIV, LXXXVIII, LXXXIX, XCIII, XCIV) сушили на воздухе при температуре 25-30°C 2-3 сут.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (LXXXIII). Выход 72%, т. пл. 216-217°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1749 ($C=O$ эфирн.), 1674, 1662, 1621, 1606

(C=CC=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.75 с (3H, MeO), 4.79 с (1H, CH), 7.01 с (1H, $\text{CH}_{\text{изоксаз.}}$). Найдено, %: C 72.24; H 6.02; N 2.13. $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 71.94; H 5.86; N 2.47. *M* 567.63.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (LXXXIV). Выход 70%, т. пл. 223-224°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1749 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфирн.}}$), 1674, 1662, 1621, 1606 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.78 с (1H, CH), 7.01 с (1H, $\text{CH}_{\text{изоксаз.}}$). Найдено, %: C 72.59; H 6.24; N 2.02. $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 72.27; H 6.07; N 2.41. *M* 581.65.

2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил 5-(4-толил)изоксазол-3-карбоксилат (LXXXVIII). Выход 73%, т. пл. 146-147°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1769 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфирн.}}$), 1665, 1625, 1620, 1606 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.40 с (3H, MeC_6H_4), 3.84 с (3H, MeO), 4.79 с (1H, CH), 6.94 (1H, $\text{CH}_{\text{изоксаз.}}$). Найдено, %: C 72.50; H 6.28; N 2.02. $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 72.27; H 6.07; N 2.41. *M* 581.65.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенил 5-(4-толил)изоксазол-3-карбоксилат (LXXXIX). Выход 72%, т. пл. 96-97°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1775, 1759 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфирн.}}$), 1663, 1621, 1604 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.43 с (3H, MeC_6H_4), 4.77 с (1H, CH), 6.93 (1H, $\text{CH}_{\text{изоксаз.}}$). Найдено, %: C 72.84; H 6.53; N 1.91. $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 72.59; H 6.26; N 2.35. *M* 595.68.

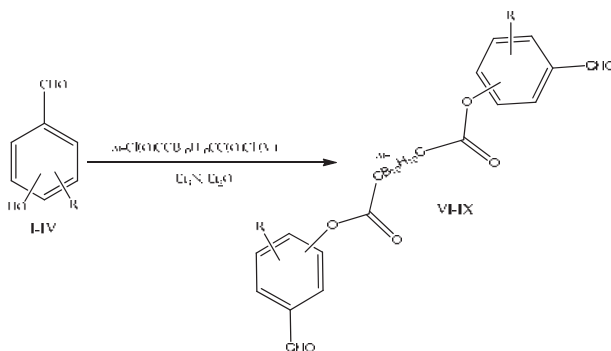
2-Метокси-4-(3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)фенил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XCIII). Выход 76%, т. пл. 203-204°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1763 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфирн.}}$), 1675, 1660, 1620, 1605 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.84 с (3H, MeO), 4.76 с (1H, CH). Найдено, %: C 58.67; H 4.99; Cl 12.00; N 2.06; S 5.19. $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{NO}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 58.34; H 4.72; Cl 12.30; N 2.43; S 5.56. *M* 576.49.

4-(3,3,6,6-Тетраметил-1,8-диоксо-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантен-9-ил)-2-этоксифенил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XCIV). Выход 73%, т. пл. 161-162°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1763 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфирн.}}$), 1674, 1662, 1622, 1606 ($\text{C}=\text{CC}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.78 с (1H, CH). Найдено, %: C 59.26; H 5.15; Cl 11.84; N 2.02; S 5.10. $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NO}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 58.98; H 4.95; Cl 12.01; N 2.37; S 5.43. *M* 590.51.

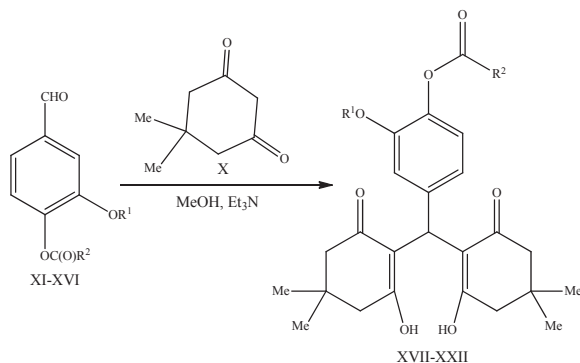
Более подробно материалы подглавы 6.3. изложены в работах [397, 399].

6.4. Синтез функционально замещенных 2,2¹-арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов)

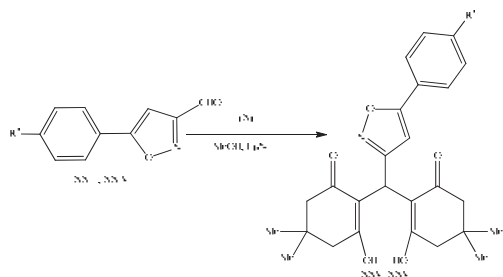
Разработан препаративный метод синтеза функционально замещенных 2,2¹-арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) (XVII-XXII, XXV-XXX, XXXII, XXXV, XXXVI), полученных конденсацией Кневенагеля замещенных бензальдегидов (VI-IX, XI-XVI, XXXI, XXXIII, XXXIV) и изоксазолил-3-карбальдегидов (XXIII, XXIV) с димедоном (X) в метаноле в присутствии каталитических количеств триэтиламина [206, 361, 391]. Выход соединений (XVII-XXII, XXV-XXX, XXXII, XXXV, XXXVI) составлял 75-88%.



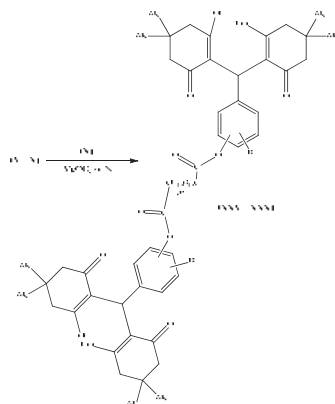
R = H, 4-HO или -C(O)O- (I, VI); R = 4-MeO, 3-HO или -C(O)O- (II, VII); R = 3-MeO, 4-HO или -C(O)O- (III, VIII); R = 3-EtO, 4-HO или -C(O)O- (IV, IX);



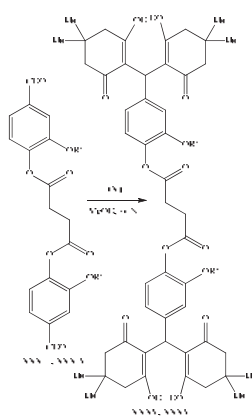
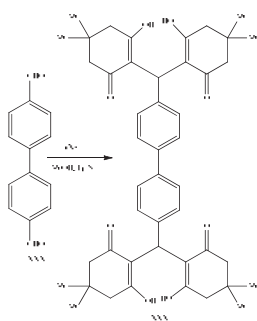
R¹ = Me, R² = 2,4-Cl₂C₆H₃ (XI, XVII), *m*-HCB₁₀H₁₀C- (XII, XVIII); R¹ = Et, R² = 4-MeC₆H₄ (XIII, XIX), 2,4-Cl₂C₆H₃ (XIV, XX), 4-O₂NC₆H₄ (XV, XXI), *m*-HCB₁₀H₁₀C- (XVI, XXII);

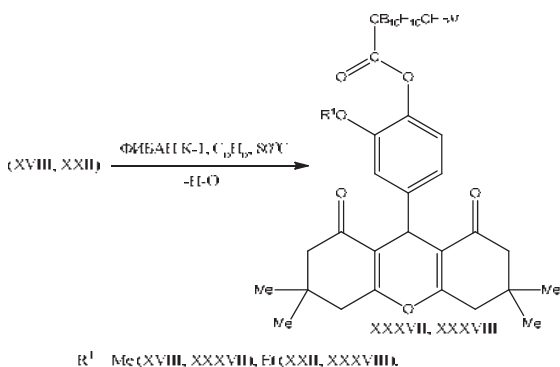


$R^3 = \text{H (XXIII, XXV), Me (XXIV, XXVI);}$



$R = \text{H, 4-C(O)O- (VI, XXVII); } R = \text{4-MeO, 3-C(O)O- (VII, XXVIII); } R = \text{3-MeO, 4-C(O)O- (VIII, XXIX); } R = \text{3-EtO, 4-C(O)O- (IX, XXX);}$





В качестве исходных функционально замещенных альдегидов использовались сложные диэфиры *m*-карборандикарбоновой кислоты (VI-IX), полученные этерификацией гидроксibenзальдегидов (I-IV) дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты (V) в присутствии триэтиламина или пиридина, сложные эфиры ванилина и ваниляля (XI-XVI, XXXIII, XXXIV) [166, 168, 169], 1,1'-бифенил-4,4'-дикарбальдегид (XXXI) и изоксазолил-3-карбальдегиды (XXIII, XXIV).

На примере *m*-карборансодержащих соединений (XVIII, XXII) была проведена их циклизация в кипящем бензоле в присутствии волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора [392, 393] с отгонкой образующейся в процессе реакции воды с использованием ловушки Дина-Старка [207]. Были синтезированы соответствующие *m*-карборансодержащие 3,3,6,6-триметил-9-арил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дионы (XXXVII, XXXVIII) с выходом 76 и 79%.

Были подобраны оптимальные условия синтеза, позволившие предотвратить гидролиз или алкоголиз сложноэфирных групп, присутствующих в исходных и целевых соединениях (VI-IX, XI-XXII, XXVII-XXX, XXXIII-XXXVI, XXXVII, XXXVIII).

Полученные функционально замещенные 2,2'-арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-еноны) (XVII-XXII, XXV-XXX, XXXII, XXXV, XXXVI) и ксантены (XXXVII, XXXVIII) представляют собой бесцветные 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 и хромато-масс спектров.

Таблица 40.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений (VI, VII, XVII-XXII, XXV-XXX, XXXII, XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найденно, %				Формула	Вычислено, %				$\frac{[M]}{[M-2H_2O]}$	M
			C	H	B (Cl)	N		C	H	B (Cl)	N		
VI	87	99-100	49.66	4.67	24.07	–	$C_{12}H_{10}B_2O_6$	49.08	4.58	24.54	–	440	440.46
VII	94	186-187	48.25	4.94	21.30	–	$C_{12}H_{10}B_2O_6$	47.99	4.83	21.60	–	500	500.51
XVII	80	177-178	63.72	5.68	11.75	–	$C_{15}H_{12}Cl_2O_5$	63.38	5.49	12.07	–	568	587.49
XVIII	88	218-219	55.89	7.13	18.11	–	$C_{15}H_{12}B_2O_6$	55.46	6.90	18.49	–	566	584.71
XIX	75	82-83	72.88	7.19	–	–	$C_{12}H_8O_5$	72.51	7.01	–	–	528	546.65
XX	82	101-102	64.25	5.86	11.49	–	$C_{15}H_{12}Cl_2O_5$	63.90	5.70	11.79	–	582	601.51
XXI	77	156-157	66.83	5.90	–	2.14	$C_{15}H_{12}NO_5$	66.54	6.11	–	2.42	539	577.62
XXII	83	176-179	56.76	7.22	17.68	–	$C_{15}H_{12}B_2O_6$	56.17	7.07	18.06	–	580	598.74
XXV	78	191-192	71.95	6.78	–	2.98	$C_{15}H_{12}NO_5$	71.70	6.71	–	3.22	417	435.51
XXVI	80	200-201	72.38	7.20	–	2.90	$C_{15}H_{12}NO_5$	72.14	6.95	–	3.12	431	449.54
XXVII	87	128-130	62.50	6.84	10.92	–	$C_{15}H_{12}B_2O_6$	62.22	6.68	11.20	–	929	965.15
XXVIII	85	153-154	61.22	6.60	10.34	–	$C_{15}H_{12}B_2O_6$	60.92	6.49	10.55	–	989	1025.20
XXIX	84	238-239	61.30	6.87	10.18	–	$C_{15}H_{12}B_2O_6$	60.92	6.69	10.55	–	989	1025.20
XXX	81	224-225	61.99	6.95	9.87	–	$C_{15}H_{12}B_2O_6$	61.58	6.89	10.26	–	1016	1053.25
XXXII	75	245-246	75.61	7.18	–	–	$C_{12}H_8O_5$	75.18	7.41	–	–	698	734.92
XXXV	81	244-245	68.86	7.00	–	–	$C_{12}H_8O_5$	68.55	6.86	–	–	874	911.04
XXXVI	82	202-203	69.39	7.02	–	–	$C_{12}H_8O_5$	69.06	7.08	–	–	902	939.09
XXXVII	76	245-246	57.38	6.77	18.91	–	$C_{15}H_{12}B_2O_6$	57.22	6.76	19.08	–	566	566.70
XXXVIII	79	205-206	58.20	7.04	18.35	–	$C_{15}H_{12}B_2O_6$	57.91	6.94	18.62	–	580	580.72

В ИК спектрах 2,2¹-арилметилена-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) (XVII-XXII, XXV-XXX, XXXII, XXXV, XXXVI) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения ($\nu \pm 2$, см⁻¹): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3081, 3059, 3023, 776, 721, 695; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2962, 2930, 2872; $\text{C=O}_{\text{эфирн.}}$ – 1765-1720; C=CC=O и $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1595, 1510 и 1375; C-O – 1275-1010 и отсутствовала полоса поглощения $\text{C=O}_{\text{альдегид.}}$ – 1695-1680, характерная для исходных альдегидов (VI-IX, XI-XVI, XXIII, XXIV, XXXI, XXXIII, XXXIV) [166, 168, 169]. В ИК спектрах ксантонов (XXXVII, XXXVIII) – полосы поглощения ($\nu \pm 2$, см⁻¹): 3054 – $\text{CH}_{\text{карб.}}$; $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3070, 3059, 3004, 842, 820, 760, 684, 570; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2958, 2946, 2835, 2873, 2830; $\text{C=O}_{\text{эфирн.}}$ – 1760-1758; C=CC=O и $\text{C=C}_{\text{аром.}}$ – 1680, 1666, 1626, 1606, 1508, 1376; C-O – 1360, 1277, 1252, 1195, 1165, 1123, 1032, 995.

В ЯМР ¹H спектрах 2,2¹-арилметилена-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-енонов) (XVII-XXII, XXV-XXX, XXXII, XXXV, XXXVI) присутствовали следующие сигналы протонов ($\delta \pm 0.05$, м.д.): 1.10 с и 1.20 с (12H, 2Me₂C), 2.40 с (8H, 4CH₂), 5.50 уш. с (1H, CHAr), ароматические протоны проявлялись в области 6.90-8.20, 11.90 уш. с (2H, 2OH); сигналы протонов группы

(MeO) – в диапазоне 3.70-3.90 с (3H, Me), сигналы протонов группы (EtO) – в интервале 0.85-1.40 т (3H, Me) и квартета при 3.60-4.40 (2H, CH₂). В ЯМР ¹H спектрах ксантенов (XXXVII, XXXVIII) присутствовали сигналы протонов ($\delta \pm 0.05$, м.д.): 0.99 с и 1.09 с (12H, 2Me₂C), 2.19 с и 2.45 с (8H, 4CH₂), 4.70 уш. с (1H, CHAr).

В ИК и ЯМР ¹H спектрах соединений (VI, VII, XVII-XXII, XXV-XXX, XXXII, XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII) присутствовали полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов ароматических, карборановых, изоксазольных и сложноэфирных групп [166, 168, 169].

Синтезированные соединения (VI, VII, XVII-XXII, XXV-XXX, XXXII, XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII) (Таблица 40) содержат в составе своих молекул структурные фрагменты веществ, обладающих различными видами биологической активности и в настоящее время проходят биотестирование с целью прогнозирования их активности и установления связи между фармакологическим действием и структурой, для создания на их основе новых лекарственных препаратов [362, 394-396] и агентов бор-нейтронозахватной терапии онкологических заболеваний [82, 266-268].

2,2¹-Арилметилден-бис-(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-еноны) (XVII-XXII, XXV-XXX, XXXII, XXXV, XXXVI). В одnogорлую круглодонную колбу объемом 100 мл помещали 0.01 моль альдегида (XI-XVI, XXIII, XXIV) или 0.005 моль диальдегида (VI-IX, XXXI, XXXIII-XXXIV), 0.02 моль димедона (X), 0.1 г триэтиламина и 50 мл абсолютного метанола. Смесь кипятили 1 ч, затем раствор охлаждали до 0-5°C. Целевые продукты фильтровали через стеклянный пористый фильтр, промывали холодным метанолом, сушили на воздухе 6-8 ч.

Ксантены (XXXVII, XXXVIII). В одnogорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещали 0.01 моль соединения (XVIII, XXII) 0.5 г волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» и 75 мл бензола. Смесь кипятили 16-18 ч, контролируя полноту прохождения реакции по количеству выделившейся в насадке Дина-Старка воды (около 0.2 мл). Отработанный сульфокатионит отделяли фильтрованием через стеклянный пористый фильтр. Растворитель удаляли. Целевые соединения очищали колоночной хроматографией на Al₂O₃ (60-100 мкм, нейтральный, II степени активности по Брокману), элюент – бензол.

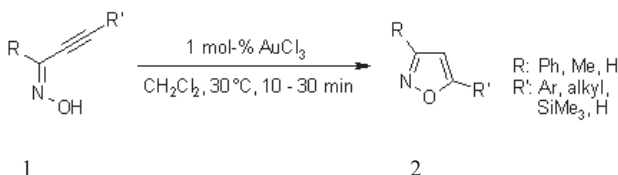
Глава 7. Простые и сложные эфиры 5-арилизоксазол-3- и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновых кислот

Изоксазолы - класс соединений, содержащих изоксазольное кольцо. Изоксазольное кольцо присутствует в некоторых природных соединениях, таких как иботеновая кислота и мусцимол. Изоксазолы также являются основой для ряда лекарственных препаратов, в том числе некоторых нестероидных противовоспалительных препаратов, β -лактамных антибиотиков (*клоксациллин*, *диклоксациллин* и *флуоксоациллин*), синтетического андрогенного стероида *даназола* [400].

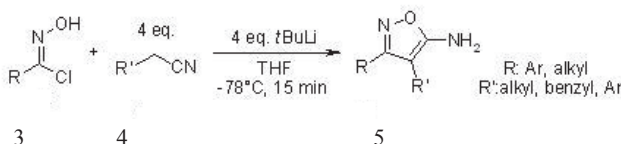
Большинство веществ, содержащих изоксазольное кольцо, являются биологически активными соединениями и находят применение в фармацевтике. Определенные модификации природных соединений с изоксазольным остатком приводят к усилению их биологической активности, поэтому производные данных соединений представляют интерес, прежде всего, как потенциальные терапевтические препараты [5].

А) Примеры получения изоксазолсодержащих соединений:

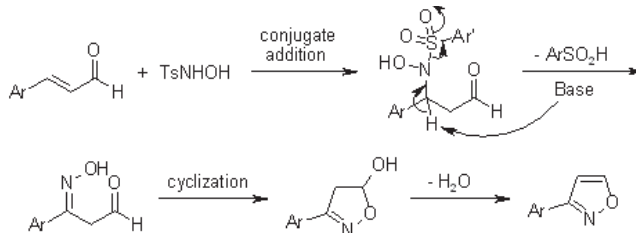
1. Катализируемая хлоридом золота циклоизомеризация α,β -ацетиленовых оксимов (1) приводит к 3,5-дизамещенным изоксазолам (2) при мягких условиях проведения реакции [401];



2. Нуклеофильное присоединение литиированных алкилнитрилов (4) к (Z)-N-гидроксибензимидазолхлоридам (3) приводит к образованию 3,4-диалкил-5-аминоизоксазолов (5) [402];



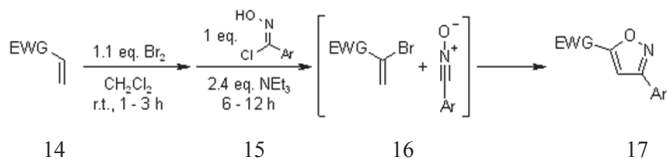
3. Взаимодействие N-гидрокси-4-толилсульфонамида (7) с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями (6) приводит к образованию 3-замещенных и 3,5-дизамещенных изоксазолов (8) [403];



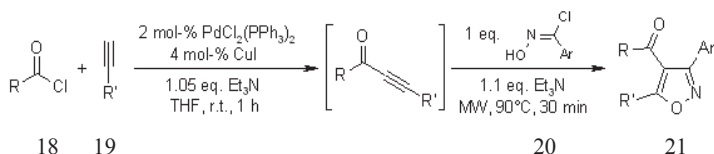
9

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{2.5 eq.} \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{NO}_2 \\ \text{R: R}'''\text{CO, PhSO}_2, \text{Ph} \end{array} & + & \begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{R}'' \end{array} \\
 \text{12} & & \text{13}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{60}^\circ\text{C, 20-80 h}]{\text{0.5 eq. DABCO, CHCl}_3}
 \begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{R}'' \end{array}$$

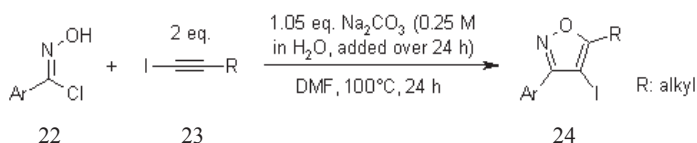
7. Региоселективный синтез 3,5-дизамещенных изоксазолов (17) путем последовательного каскада реакций: бромирование электрон-дефицитного алкена (14), взаимодействие с (*Z*)-*N*-гидроксбензимидазилхлоридами (15) и 1,3-биполярное циклоприсоединение (16) [407];



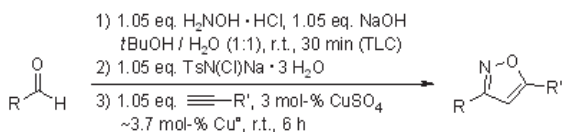
8. Реакция Сонагошира, протекающая между хлорангидридом (18) и алкином (19), а затем 1,3-биполярное циклоприсоединение под действием (*Z*)-*N*-гидроксбензимидазилхлоридами (20) и микроволнового излучения, приводящее к изоксазолу (21) [408];



9. Циклоприсоединение между (*Z*)-*N*-гидроксбензимидазилхлоридами (22) и алкинилиодидами (23) приводит к иодизоксазолам (24) [409].



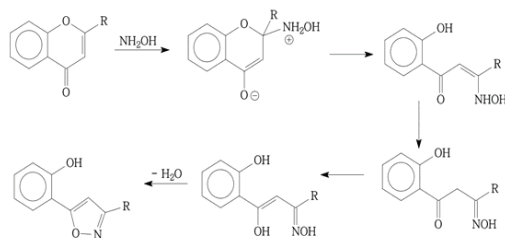
10. 3,5-Дизамещенные изоксазолы (25) были региоселективно получены с хорошими выходами с использованием медь(I)-каталитической реакции циклоприсоединения между генерируемыми *insitu* нитрилоксидами и терминальными ацетиленами [410].



25

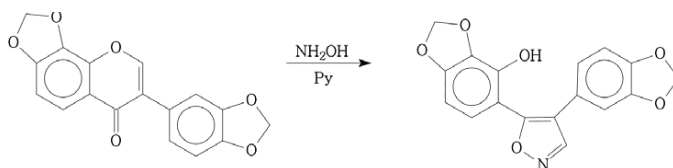
Б) Примеры методов получения изоксазолсодержащих производных природных соединений:

1. Взаимодействие хромонов и их производных с гидроксиламином может протекать в основном по двум направлениям – с сохранением пиранового кольца (образование оксимов хромонов) или с размыканием пиранового цикла и последующей циклизацией промежуточных соединений в производные изомерных изоксазолов. Из данных работы [411] можно сделать вывод, что реакция хромона и его производных, независимо от природы заместителя при С-2 атоме, приводит в основном к изоксазолам. Реакция начинается с нуклеофильной атаки гидроксиламина по атому С-2 хромонового цикла, за которой следует расщепление пиранового кольца и выделение молекулы воды, что и определяет структуру образовавшегося изоксазола (26);



26

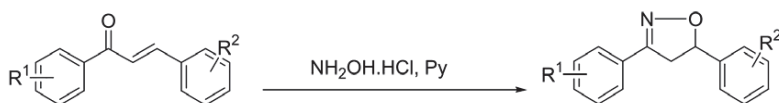
2. Реакция максимаизофлавона (27) с гидроксиламином в пиридиновом растворе также сопровождается образованием изоксазола (28) [411];



27

28

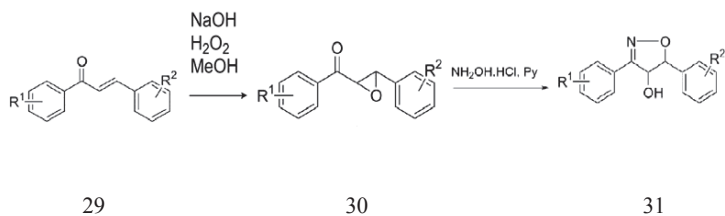
3. При взаимодействии халконов (29) с гидроксиламином получают изоксазолины (30) [412].



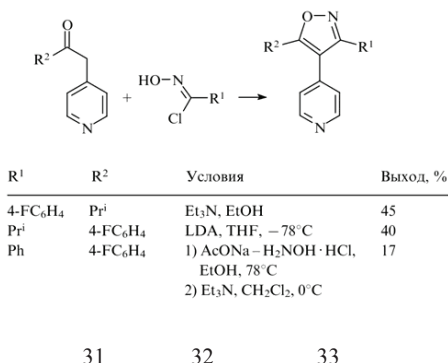
29

30

Для синтеза 4-гидроксизамещенных изоксазолинов (31), вместо α,β -непредельных кетонов (29), используются их эпокиспроизводные (30) [412];

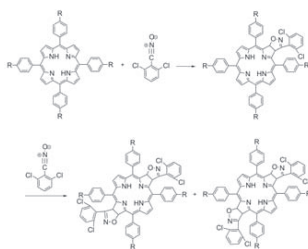


4. Конденсация кетонов (31) и (*Z*)-*N*-гидроксибензимидазолилхлоридов (32) под действием оснований приводит к образованию изоксалилпиридинов (33). Выход продукта зависит от условий реакции [413].



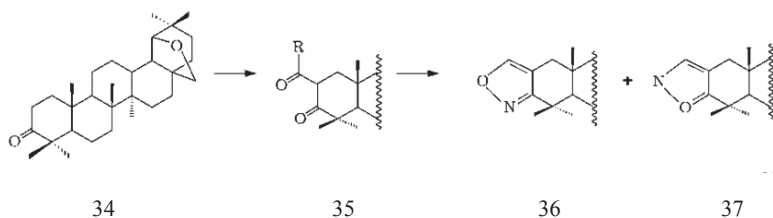
3,4-Диарилизоксазолы и 3,4-имидазолы являются ингибиторами некоторых ферментов [414];

5. При взаимодействии *мета*-тетрафенилпорфирина (синтетического аналога природных порфиринов) с 2,6-дихлорбензонитрилоксидом в атмосфере азота образуется хлорин, при избытке 2,6-дихлорбензонитрилоксида образуются два бактериохлорина [415].

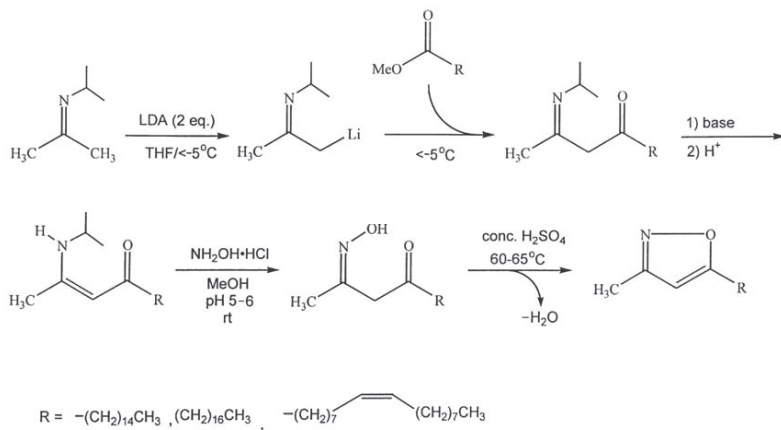


Данные производные порфирина имеют интенсивный максимум поглощения в областях 646 и 706 нм, что позволяет их использовать в качестве эффективных фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии опухолевых новообразований [415];

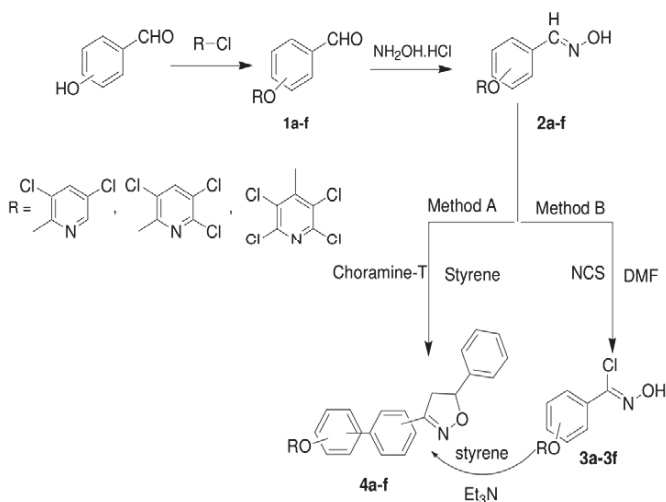
6. Аллобетулон (34) конденсируется с этилформиатом (диэтилоксалатом, этилтрифторацетатом) с образованием β -дикарбонильных соединений ($R=H$, $COOEt$, CF_3) (35), обработка которых гидразином приводит к образованию смеси изомерных изоксазолов (36, 37) [416];



7. Взаимодействием (*Z*)-2-изопропилиминопропилития с метиловыми эфирами природных жирных кислот приводит к иминокетонам, их изомеризация и последующая реакция с гидроксиламином приводит к 3,5-диалкилизоксазолам [417];



8. Гидроксibenзальдегиды реагируют с хлорпиридинами с образованием пиридиноксibenзальдегидов (1a-f), из которых под действием гидроксилamina получают соответствующие оксимы (2a-f). Для получения изоксазолов используют два близких метода. Метод А: взаимодействие с Т-хлорамином, а затем стиролом. Метод Б: образование С-хлороксимов (3a-3f) по реакции с N-хлорсулцинамидом, а затем взаимодействие со стиролом в присутствии триэтиламина. Хлорпиридинсодержащие изоксазолы (4a-f) проявляют антимикробную активность по отношению к штаммам *Staphylococcus aureus* и *Salmonella typhimurium* [418].



Производные изоксазолов обладают следующими видами биологической активности: гербицидной (например, 3-финилзамещенные изоксазолы проявляют гербицидную активность по отношению к некоторым видам сорняков, таких как *Echinochloa*, *Crusgalli*, *SetariaViridis*, *Abutilontheoprasti*), антиоксидантной, антимикробной и антибактериальной активностями (например, в отношении золотистого стафилококка и кишечной палочки); иммунологической, противораковой, противотромбоцитарной, анальгетической, противовоспалительной, и фунгицидной активностью, являются агонистами рецепторов дофамина человека, являются антагонистами GABA_A [419, 420].

7.1. Синтез простых и сложных эфиров – производных 5-гидроксиметил-3-алкил(арил)изоксазолов

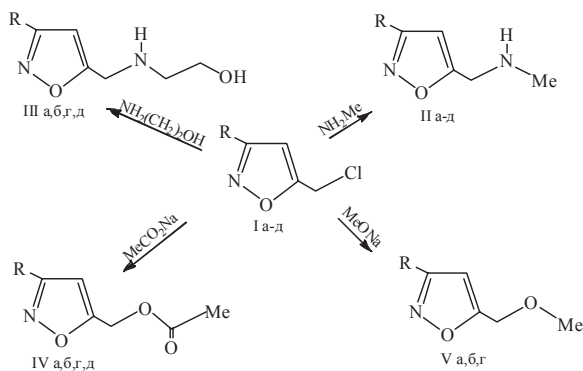
Функционализация изоксазольного гетероцикла является одним из наиболее рациональных путей получения новых биоактивных продуктов [421-425]. Конденсация алкил(арил)-3-изотиоцианато-4-хлор-2-бутен-1-онов с гидрохлоридом гидросиламина приводит к 3-алкил(арил)-5-хлорметилизоксазолам (Ia-д) – перспективным исходным соединениям для синтеза функциональных производных изоксазола, поскольку атом хлора в молекулах изоксазолов (Ia-д) проявляет высокую подвижность и легко может замещаться в реакциях с различными нуклеофильными реагентами [426].

В работе [427] описаны препаративные методы синтеза 3-алкил(арил)-5-[(2-гидроксиэтиламинометил)-, метиламинометил-, метилкарбонилметокси-, метоксиметил]изоксазолов, путем взаимодействия изоксазолов (Ia-д) с O- и N-нуклеофилами.

Установлено, что на селективность взаимодействия изоксазолов (Ia-д) с метиламином и моноэтаноламином существенное влияние оказывает соотношение реагирующих веществ. При эквимолярном соотношении реагентов в присутствии триэтиламина, необходимого для связывания выделяющегося HCl, образуется смесь продуктов аминирования. Проведение реакции в избытке первичного амина при температуре 30-35°C в течение 5 ч селективно приводит к 3-алкил(арил)-5-[метиламинометил(2-гидроксиэтиламинометил)]изоксазолам (IIa-д, IIIa, б, г, д) с 71-80% и 63-74%-ными выходами соответственно.

Введение ацетильного остатка нам удалось осуществить в водной среде. Кипячение изоксазолов (Ia, б, г, д) с двукратным количеством ацетата натрия в воде в течение 5 ч заканчивалось образованием 3-алкил(арил)-5-метилкарбонилметоксиизоксазолов (IVa, б, г, д) с 67-76%-ными выходами.

Реакция изоксазолов (Ia, б, г) с метилатом натрия в среде безводного метанола протекала в мягких условиях, при температуре 25-30°C в течение 3 ч и приводила к 3-алкил(арил)-5-метоксиметилизоксазолам (Va, б, г) с 68-77%-ными выходами.



I-V R=Me (a), Et (б), Pr (в), Ph (г), 4-MePh (д)

Структура и состав синтезированных замещенных изоксазолов (II-V) подтверждены данными ИК, ЯМР ^1H спектров и элементного анализа.

В ИК спектрах соединений (IIa-д и IIIa, б, г, д) наличие группы NH подтверждают полосы поглощения с частотами $3291\text{--}3354\text{ см}^{-1}$, группе $\text{C}=\text{O}$ ацетоксипроизводных (IVa, б, г, д) отвечают характеристические полосы при $1758\text{--}1767\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H всех продуктов отсутствует синглет дихлорметильной группы исходных изоксазолов (Ia-д) и наблюдается синглет фрагмента MeN для веществ (IIa-д) с δ 2.17-2.34 м.д., триплет группировки CH_2N для продуктов (IIIa, б, г, д) (δ 3.47-3.64 м.д.), синглеты метильной группы ацетильного остатка для ацетоксипроизводных (IVa, б, г, д) с δ 1.70-2.31 м.д. и метоксигрупп для соединений (Va, б, г) с δ 3.17-3.25 м.д.

Исходные 3-алкил(арил)-5-хлорметилизоксазолы (Ia-д) получены по методикам [426].

3-Алкил(арил)-5-метил(2-гидроксиэтил)аминометилизоксазолы (IIa-д, IIIa, б, г, д). К смеси 0.12 моль 25%-ного водного раствора метиламина или моноэтаноламина, 0.1 моль триэтиламина в 100 мл бензола при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ при перемешивании прибавляли по каплям 0.1 моль 6-алкил(арил)-5-хлорметилизоксазолов (Ia-д) в 30 мл бензола. Затем реакционную смесь перемешивали при температуре $30\text{--}35^\circ\text{C}$ в течение 5 ч, после чего охлаждали и промывали водным раствором соды. Водный слой экстрагировали эфиром, объединенные вытяжки сушили MgSO_4 . После отгонки растворителя продукт выделяли вакуумной перегонкой в токе азота.

3-Метил-5-N-метиламинометилизоксазол (IIa). Выход 80%, т. кип. 86-87°C (3 мм рт.ст.), $R_f=0.56$, n_D^{20} 1.4720, d_4^{20} 0.9981. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3340 (NH), 3142 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 1615, 1580 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.17 с (3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 2.28 с (3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 2.49 с (1H, NH), 2.64 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 5.90 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$). Найдено, %: C 57.45, H 7.48, N 22.75. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 57.14, H 7.94, N 22.22.

5-N-Метиламинометил-3-этилизоксазол (IIб). Выход 78%, т. кип. 101-102°C (3 мм рт.ст.), $R_f=0.63$, n_D^{20} 1.4710, d_4^{20} 0.9850. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3350 (NH), 3140 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 1618, 1610 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.15 т (3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 2.55 к (2H, CH_2), 2.17 с (3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.40 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 5.37 с (1H, NH), 6.12 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$). Найдено, %: C 60.45, H 8.17, N 20.48. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 60.00, H 8.57, N 20.00.

5-N-Метиламинометил-3-пропилизоксазол (IIв). Выход 76%, т. кип. 102-103°C (3 мм рт.ст.), $R_f=0.67$, n_D^{20} 1.4690, d_4^{20} 0.9685. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3348 (NH), 3145 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 1618, 1600 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.85 т (3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1.54 м (2H, CH_2), 2.38 т (2H, CH_2), 2.19 с (3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.46 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 5.30 с (1H, NH), 6.18 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$). Найдено, %: C 62.78, H 9.54, N 18.47. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 62.34, H 9.09, N 18.18.

5-N-Метиламинометил-3-фенилизоксазол (IIг). Выход 73%, т. кип. 134-136°C (2 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5310, d_4^{20} 1.0937. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3340 (NH), 3134 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 3070 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$), 1630, 1618, 1578 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.31 с (3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.70 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 5.47 с (1H, NH), 7.00-7.58 м (5H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 6.12 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$). Найдено, %: C 70.71, H 6.58, N 14.43. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 70.21, H 6.38, N 14.89.

5-N-Метиламинометил-3-(*n*-толил)изоксазол (IIд). Выход 71%, т. кип. 130-133°C (1 мм рт.ст.), $R_f=0.58$, n_D^{20} 1.5440, d_4^{20} 1.0975. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3354 (NH), 3118 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 3075 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$), 1612, 1590, 1580 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.28 с (3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 2.34 с (3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.81 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 5.91 с (1H, NH), 6.60 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.10 д и 7.60 д (4H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 71.75, H 6.48, N 13.97. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 71.29, H 6.93, N 13.86.

5-N-(2-Гидроксиэтил)аминометил-3-метилизоксазол (IIа). Выход 74%, т. кип. 126-127°C (3 мм рт.ст.), $R_f=0.70$, n_D^{20} 1.5180, d_4^{20} 1.1020. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3430 (OH), 3340 (NH), 3248 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 1619, 1570 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.10 с (3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 2.63 т (2H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 3.53 т (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 3.70 с (2H, $\text{N}-$

CH₂), 3.90 с (1H, OH), 5.36 (1H, NH), 5.90 с (1H, =CH_{ИЗОКС}). Найдено, %: С 53.41, Н 7.99, N 17.53. C₇H₁₂N₂O₂. Вычислено, %: С 53.85, Н 7.69, N 17.95.

5-N-(2-Гидроксиэтил)аминометил-3-этилизоксазол (IIIб). Выход 71%, т. кип. 136-137°C (3 мм рт.ст.), $R_f=0.68$, n_D^{20} 1.5090, d_4^{20} 1.0980. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3435 (OH), 3337 (NH), 3250 (=CH_{ИЗОКС}), 1625, 1590 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.19 т (3H, C-CH₃), 2.50 м (2H, CH₂), 2.70 т (2H, O-CH₂), 3.59 т (2H, N-CH₂), 3.84 с (2H, N-CH₂), 3.35 с (1H, OH), 5.34 с (1H, NH), 5.96 с (1H, =CH_{ИЗОКС}). Найдено, %: С 56.98, Н 8.74, N 16.91. C₈H₁₄N₂O₂. Вычислено, %: С 56.47, Н 8.24, N 16.47.

5-N-(2-Гидроксиэтил)аминометил-3-фенилизоксазол (IIIг). Выход 67%, т. кип. 175-177°C (3 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5670, d_4^{20} 1.1650. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3418 (OH), 3328 (NH), 3241 (=CH_{ИЗОКС}), 1615, 1585 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.70 т (2H, O-CH₂), 3.64 т (2H, N-CH₂), 3.80 с (2H, N-CH₂), 3.98 с (1H, OH), 5.36 с (1H, NH), 5.96 с (1H, =CH_{ИЗОКС}), 7.10-7.40 м (5H, CH_{аром}). Найдено, %: С 66.50, Н 6.89, N 12.35. C₁₂H₁₄N₂O₂. Вычислено, %: С 66.05, Н 6.42, N 12.84.

5-N-(2-Гидроксиэтил)аминометил-3-(*n*-толил)изоксазол (IIIд). Выход 63%, т. кип. 172-173°C (3 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5730, d_4^{20} 1.1620. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3422 (OH), 3291 (NH), 3238 (=CH_{ИЗОКС}), 1620, 1575 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.59 т (2H, O-CH₂), 3.47 т (2H, N-CH₂), 3.56 с (2H, N-CH₂), 3.85 с (1H, OH), 5.30 с (1H, NH), 5.85 с (1H, =CH_{ИЗОКС}), 7.16 д и 7.68 д (4H, CH_{аром}). Найдено, %: С 67.70, Н 6.59, N 12.39. C₁₃H₁₆N₂O₂. Вычислено, %: С 67.24, Н 6.70, N 12.07.

3-Алкил(арил)-5-метилацетоксиизоксазолы (IVа, б, г, д). Общая методика. К раствору 16.4 г (0.2 моль) ацетата натрия в 150 мл воды при перемешивании по каплям прибавляли 0.1 моль 3-алкил(арил)-5-хлорметилизоксазола (Ia,б,г,д), и кипятили реакционную смесь с обратным холодильником в течение 5 ч, после чего охлаждали и экстрагировали эфиром. Экстракт промывали водой и сушили MgSO₄. После отгонки растворителя продукт выделяли вакуумной перегонкой в токе азота.

3-Метил-5-метилацетоксиизоксазол (IVа). Выход 76%, т. кип. 106-108°C (3 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4650, d_4^{20} 1.1146. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3150 (=CH_{ИЗОКС}), 1760 (C=O), 1626, 1540 (C=C, C=N), 1203 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.98 с (3H, C-CH₃), 2.17 с (3H, O=C-CH₃), 4.96 с (2H, O-CH₂), 6.02 с (1H, =CH_{ИЗОКС}). Найдено, %: С 54.72, Н 5.50, N 9.55. C₇H₉NO₃. Вычислено, %: С 54.19, Н 5.81, N 9.03.

5-Метилацетокси-3-этилизоксазол (IVб). Выход 73%, т. кип. 120-122°C (3 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4620, d_4^{20} 1.0830. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3144 (=CH_{изокс.}), 1758 (C=O), 1620, 1560 (C=C, C=N), 1205 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.65 т (3H, CH₃C), 1.97 с (3H, O=C-CH₃), 2.60 к (2H, CH₂C), 4.99 с (2H, OCH₂), 6.10 с (1H, =CH_{изокс.}). Найдено, %: C 57.32, H 6.25, N 8.79. C₈H₁₁NO₃. Вычислено, %: C 57.83, H 6.63, N 8.43.

5-Метилацетокси-3-фенилизоксазол (IVг). Выход 68%, т. кип. 157-159°C (4 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5090, d_4^{20} 1.1195. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3147 (=CH_{изокс.}), 3081 (C-H_{аром.}), 1767 (C=O), 1618, 1579, 1573 (C=C, C=N), 1208 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.70 с (3H, O=C-CH₃), 4.60 с (2H, O-CH₂), 6.15 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.10-7.85 м (5H, CH_{аром.}). Найдено, %: C 66.74, H 5.27, N 6.87. C₁₂H₁₁NO₃. Вычислено, %: C 66.34, H 5.07, N 6.45.

5-Метилацетокси-3-(*n*-толил)изоксазол (IVд). Выход 67%, т. кип. 150-152°C (3 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5060, d_4^{20} 1.1086. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3154 (=CH_{изокс.}), 3090 (C-H_{аром.}), 1760 (C=O), 1610, 1584, 1570 (C=C, C=N), 1195 (C-O). Спектр ЯМР ¹H δ , м.д.: 1.36 с (3H, C-CH₃), 2.31 с (3H, O-CH₃), 4.10 с (2H, O-CH₂), 6.51 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.17 д и 7.58 д (4H, =CH_{аром.}). Найдено, %: C 67.98, H 5.79, N 6.58. C₁₃H₁₃NO₃. Вычислено, %: C 67.53, H 5.63, N 6.06.

3-Алкил(арил)-5-метоксиметилизоксазолы (Va, б, г, д). Общая методика. В 50 мл безводного метилового спирта, охлажденного до -5°C, растворяли 2.3 г (0.1 моль) металлического натрия и прибавляли по каплям при 20-25°C раствор 0.1 моль 3-алкил(арил)-5-хлорметилизоксазола (Ia,б,г) в 20 мл безводного метанола. Реакционную смесь перемешивали при температуре 25-30°C в течение 3 ч, после чего обрабатывали насыщенным водным раствором карбоната натрия. Органический слой отделяли, промывали водой, объединяли с эфирными вытяжками из водного слоя, сушили MgSO₄ и после отгонки растворителей подвергали вакуумной перегонке в токе азота.

3-Метил-5-метоксиметилизоксазол (Va). Выход 77%, т. кип. 61-62°C (3 мм рт.ст.), R_f =0.70, n_D^{20} 1.4560, d_4^{20} 1.0621. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3138 (=CH_{изокс.}), 1603, 1570 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.10 с (3H, CH₃), 3.20 с (3H, O-CH₃), 4.30 с (2H, O-CH₂), 6.03 с (1H, =CH_{изокс.}). Найдено, %: C 56.89, H 7.65, N 11.48. C₆H₉NO₂. Вычислено, %: C 56.69, H 7.09, N 11.02. Рис. 39.

5-Метоксиметил-3-этилизоксазол (Vб). Выход 73%, т. кип. 70-72°C (3 мм рт.ст.), R_f =0.67, n_D^{20} 1.4530, d_4^{20} 1.0248. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3145 (=CH_{изокс.}), 1609,

1578 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.17 т (3H, CH_3), 2.55 к (2H, CH_2), 3.25 с (3H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 4.37 с (2H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 6.05 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$). Найдено, %: C 60.01, H 7.45, N 9.48. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 59.57, H 7.80, N 9.93. Рис. 40.

5-Метоксиметил-3-фенилизоксазол (Vг). Выход 68%, т. кип. 136-137°C (3 мм рт.ст.), $R_f=0.71$, n_D^{20} 1.5280, d_4^{20} 1.2350. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3140 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 3074 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$), 1608, 1578, 1575 (C=C, C=N). ЯМР ^1H спектр, δ , м.д.: 3.17 с (3H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 4.23 с (2H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 6.20 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.00–7.64 м (5H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 69.32, H 5.41, N 7.91. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 69.83, H 5.86, N 7.40. Рис. 41.

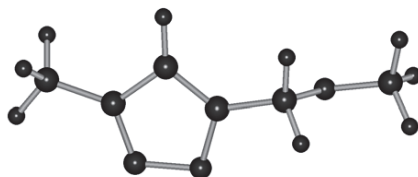


Рис. 39. МПДП ПМЗ модель соединения (Va),
теплота образования $H_f = -15.3$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.5$ Дб.

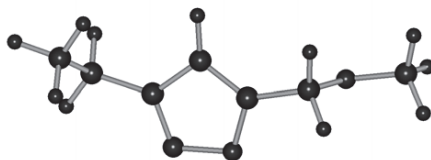


Рис. 40. МПДП ПМЗ модель соединения (Vб),
теплота образования $H_f = -20.0$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.5$ Дб.

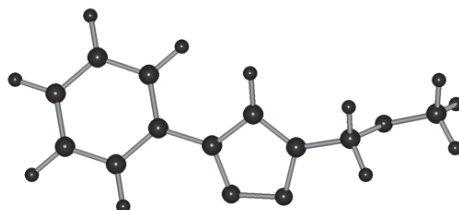
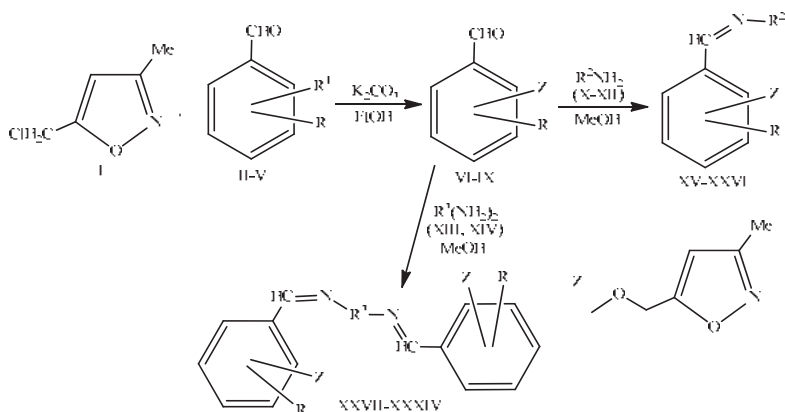


Рис. 41. МПДП ПМЗ модель соединения (Vг),
теплота образования $H_f = 18.9$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.3$ Дб.
Более подробно материалы подглавы 7.1. изложены в работе [427].

7.2. Синтез функционально замещенных изоксазолсодержащих бензальдегидов ванилинового ряда и их азометинов

В работе [428] изучено взаимодействие 3-метил-5-хлорметилизоксазола (I) [426] с гидроксibenзальдегидами ванилинового ряда (II-V) [166, 168, 169] в присутствии безводного K_2CO_3 в среде кипящего 96%-ного EtOH в условиях реакции Вильямсона [206], в результате чего были получены изоксазолсодержащие бензальдегиды (VI-IX) с выходом 80-96%. Полученные бензальдегиды (VI-IX), содержащие фрагменты фармакофорных гетероциклических соединений [429], гладко реагируют с ароматическими аминами (X-XIV) с образованием функционально замещенных изоксазолсодержащих ароматических азометинов (XV-XXXIV) с выходом 75-89%. Использование простой эфирной связи в качестве линкера для построения изоксазолсодержащих молекул является более предпочтительным, чем применение для этих целей сложноэфирной связи – из-за процессов аммонолиза [430], частично сопровождающих реакции изоксазолсодержащих сложных эфиров.



$R = H$, $R^1 = 4-OH$ (II), 4-Z (VI, XV-XVII, XXVII, XXVIII); $R = 4-OMe$, $R^1 = 3-OH$ (III), 3-Z (VII, XVIII-XX, XXIX, XXX); $R = 3-OMe$, $R^1 = 4-OH$ (IV), 4-Z (VIII, XXI-XXIII, XXXI, XXXII); $R = 3-OEt$, $R^1 = 4-OH$ (V), 4-Z (IX, XXIV-XXVI, XXXIII, XXXIV); $R^2 = 4-C_6H_5C_6H_4$ (X, XV, XVIII, XXI, XXIV), 4- $C_6H_5OC_6H_4$ (XI, XVI, XIX, XXII, XXV), 4- $HO_2CC_6H_4$ (XII, XVII, XX, XXIII, XXVI); $R^3 = 4,4'-C_6H_4$ (XIII, XXVII, XXIX, XXXI, XXXIII), 4,4'- $C_6H_4C_6H_4$ (XIV, XXVIII, XXX, XXXII, XXXIV).

Функционально замещенные бензальдегиды (VI-IX) и азометины (XV-XXXIV) представляют собой желтые или оранжевые 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. Азометинам (XV-XXXIV) приписана *E*-конфигурация на основании сравнения их ЯМР ^1H спектров со спектрами родственных соединений [165, 167-169] и данных работы [431].

Ряд синтезированных соединений, содержащих в своем составе фармакофорные структурные фрагменты ароматических и гетероциклических соединений, в настоящее время проходят биотестирование с целью выявления корреляции между их строением и биологической активностью [432, 433].

Изоксазолсодержащие бензальдегиды (VI-IX). Смесь 10 ммоль 3-метил-5-хлорметилизоксазола (I), 10 ммоль гидроксibenзальдегида (II-V) и 5 ммоль безводного карбоната калия в 50 мл 96%-ного этанола перемешивали при нагревании до 70°C в атмосфере азота в течение 12 ч. Реакционную смесь охлаждали и разбавляли 100 мл воды. Выпавший осадок целевых соединений (VI-IX) отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали водой и сушили на воздухе при 25-30°C в течение 2-3 сут.

4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метоксибензальдегид (VI). Выход 80%, т. пл. 105-106°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3128 ($\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3103, 3076, 3015 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2928, 2836, 2810 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 2751 ($\text{CH}_{\text{альдег.}}$); 1684 (C=O); 1617, 1602, 1508 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$); 1424 ($\text{C=N}_{\text{изокс.}}$); 1245, 1165, 1007 (C-O); 900, 864, 836, 818, 735 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 5.18 с (2H, CH_2), 6.19 с (1H, $\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.04 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.80 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 9.87 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 11.50 (1C, Me), 61.33 (1C, CH_2), 104.54 (1 $\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 115.09 (2 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 132.11 (2 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 130.85, 160.12, 162.65, 166.63 (4 $\text{C}_{\text{четв.}}$), 190.80 (C=O). Масс-спектр: m/z 217 [M] $^+$. Найдено, %: C 66.84; H 5.31; N 6.09. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 66.35; H 5.10; N 6.45. M 217.22.

4-Метокси-3-(3-метилизоксазол-5-ил)метоксибензальдегид (VII). Выход 81%, т. пл. 89-90°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3133 ($\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3080, 3065, 3045, 3031, 3009 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2971, 2835, 2900, 2851, 2840 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 2761 ($\text{CH}_{\text{альдег.}}$); 1686 (C=O); 1615, 1597, 1583, 1509 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$); 1436 ($\text{C=N}_{\text{изокс.}}$); 1267, 1238, 1161, 1128, 1016 (C-O); 887, 831, 815, 805, 765, 740 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.27 с (3H, Me), 3.93 с (3H, MeO), 5.20 с (2H, CH_2), 6.20 с (1H, $\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 6.99 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.44 с

($1H_{\text{аром.}}$), 7.50 дд ($1H_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 9.81 с ($1H$, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 11.50 (1C, Me), 56.33 (1C, OCH_3), 62.19 (1C, CH_2), 104.65 ($1CH_{\text{изокс.}}$), 111.30 ($1CH_{\text{аром.}}$), 112.19 ($1CH_{\text{аром.}}$), 127.71 ($1CH_{\text{аром.}}$), 130.03, 147.84, 155.18, 159.99, 166.91 ($5C_{\text{четв.}}$), 190.66 (C=O). Масс-спектр: m/z 247 $[M]^+$. Найдено, %: C 63.59; H 5.45; N 5.31. $C_{13}H_{13}NO_4$. Вычислено, %: C 63.15; H 5.30; N 5.67. M 247.25.

3-Метокси-4-(3-метилизоксазол-5-ил)метоксибензальдегид (VIII). Выход 96%, т. пл. 80-81°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3134 ($CH_{\text{изокс.}}$); 3080, 3064, 3030, 3008 ($CH_{\text{аром.}}$); 2974, 2956, 2942, 2883, 2833 ($CH_{\text{алиф.}}$); 2762 ($CH_{\text{альдег.}}$); 1677 (C=O); 1624, 1597, 1587, 1507 (C=C_{аром.}); 1421 (C=N_{изокс.}); 1266, 1231, 1155, 1138, 1018 (C-O); 890, 858, 827, 792, 756, 728 ($CH_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.29 с (3H, Me), 3.93 с (3H, MeO), 5.27 с (2H, CH_2), 6.21 с ($1H$, $CH_{\text{изокс.}}$), 7.03 д ($1H_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.42 дд ($1H_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.43 с ($1H_{\text{аром.}}$), 9.86 с ($1H$, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 11.55 (1C, Me), 56.25 (1C, OCH_3), 62.26 (1C, CH_2), 104.70 ($1CH_{\text{изокс.}}$), 109.96 ($1CH_{\text{аром.}}$), 112.98 ($1CH_{\text{аром.}}$), 126.42 ($1CH_{\text{аром.}}$), 131.42, 150.36, 152.61, 160.19, 166.83 ($5C_{\text{четв.}}$), 190.97 (C=O). Масс-спектр: m/z 247 $[M]^+$. Найдено, %: C 63.46; H 5.21; N 5.23. $C_{13}H_{13}NO_4$. Вычислено, %: C 63.15; H 5.30; N 5.67. M 247.25.

4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-этоксibenзальдегид (IX). Выход 95%, т. пл. 77-78°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3127 ($CH_{\text{изокс.}}$); 3080, 3062, 3008 ($CH_{\text{аром.}}$); 2979, 2967, 2932, 2843, 2829 ($CH_{\text{алиф.}}$); 2763 ($CH_{\text{альдег.}}$); 1677 (C=O); 1616, 1597, 1587, 1508 (C=C_{аром.}); 1439 (C=N_{изокс.}); 1262, 1231, 1139, 1040, 1008 (C-O); 896, 870, 848, 810, 764, 740, 724 ($CH_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.47 т (3H, Me CH_2 , 3J 7 Гц), 2.29 с (3H, Me), 4.15 к (2H, Me CH_2 , 3J 7 Гц), 5.26 с (2H, CH_2), 6.19 с ($1H$, $CH_{\text{изокс.}}$), 7.00 д ($1H_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.39 дд ($1H_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.41 с ($1H_{\text{аром.}}$), 9.84 с ($1H$, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 11.52 (1C, Me), 14.77 (1C, Me CH_2), 62.40 (1C, CH_2), 64.72 (1C, Me CH_2), 104.49 ($1CH_{\text{изокс.}}$), 111.16 ($1CH_{\text{аром.}}$), 113.53 ($1CH_{\text{аром.}}$), 126.13 ($1CH_{\text{аром.}}$), 131.39, 149.69, 152.76, 160.09, 167.02 ($5C_{\text{четв.}}$), 191.00 (C=O). Масс-спектр: m/z 261 $[M]^+$. Найдено, %: C 64.65; H 5.88; N 5.04. $C_{14}H_{15}NO_4$. Вычислено, %: C 64.36; H 5.79; N 5.36. M 261.27.

Изоксазолсодержащие ароматические азометины (XV-XXVI). Раствор 5 ммоль изоксазолсодержащего бензальдегида (VI-IX) и 5 ммоль соответствующего ароматического амина (X-XII) в 40 мл абсолютного метанола кипятили 30-45 мин. Раствор охлаждали до 0-5°C. Азометины (XV-XXVI) отфильтровывали через стеклянный пористый фильтр, остаток промывали холодным метанолом, сушили на воздухе 6-8 ч.

(E)-N-4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метоксибензилиден-(1,1'-бифенил)-4-амин (XV). Выход 82%, т. пл. 195-196°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3145 ($\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3080, 3072, 3034, 3002 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2965, 2923, 2910, 2851 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1626 ($\text{C}=\text{N}$); 1608, 1597, 1577, 1508, 1484 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$); 1424 ($\text{C}=\text{N}_{\text{изокс.}}$); 1251, 1172, 1040, 1053 ($\text{C}-\text{O}$); 886, 837, 819, 767, 726, 691 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.32 с (3H, Me), 5.19 с (2H, CH_2), 6.19 с (1H, $\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 6.90-7.96 м (13H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.46 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Масс-спектр: m/z 368 $[M]^+$. Найдено, %: C 78.46; H 5.75; N 7.21. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 78.24; H 5.47; N 7.60. M 368.43.

(E)-N-4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метоксибензилиден-4-феноксанилин (XVI). Выход 77%, т. пл. 119-120°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3135 ($\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3082, 3074, 3055, 3040, 3002 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2965, 2924, 2855 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1623 ($\text{C}=\text{N}$); 1606, 1599, 1575, 1510, 1499, 1490 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$); 1420 ($\text{C}=\text{N}_{\text{изокс.}}$); 1262, 1249, 1164, 1108, 1022, 1006 ($\text{C}-\text{O}$); 880, 845, 818, 776, 740, 691 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.33 с (3H, Me), 5.20 с (2H, CH_2), 6.18 с (1H, $\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 6.88-7.93 м (13H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.43 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Масс-спектр: m/z 384 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.23; H 5.42; N 7.07. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.98; H 5.24; N 7.29. M 384.43.

(E)-4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метоксибензилиден-4-аминобензойная кислота (XVII). Выход 89%, т. пл. 201-202°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3145 ($\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3063, 3002 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2970, 2925, 2854 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1677 ($\text{C}=\text{O}$); 1628 ($\text{C}=\text{N}$); 1590, 1575, 1513 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$); 1426 ($\text{C}=\text{N}_{\text{изокс.}}$); 1257, 1164, 1113, 1054 ($\text{C}-\text{O}$); 892, 866, 834, 809, 772, 760 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.24 с (3H, Me), 5.37 с (2H, CH_2), 6.42 с (1H, $\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 6.93-7.94 м (8H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.51 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 9.87 с (1H, CO_2H). Масс-спектр: m/z 336 $[M]^+$. Найдено, %: C 68.04; H 4.90; N 7.98. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 67.85; H 4.79; N 8.33. M 336.34.

(E)-N-3-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-4-метоксибензилиден-(1,1'-бифенил)-4-амин (XVIII). Выход 89%, т. пл. 159-160°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3130 ($\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3080, 3073, 3034, 3002 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2965, 2924, 2853 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1629 ($\text{C}=\text{N}$); 1607, 1595, 1579, 1513, 1483 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$); 1433 ($\text{C}=\text{N}_{\text{изокс.}}$); 1269, 1240, 1159, 1136, 1018 ($\text{C}-\text{O}$); 889, 865, 840, 811, 764, 741, 694 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.25 с (3H, Me), 3.86 с (3H, MeO), 5.28 с (2H, CH_2), 6.49 с (1H, $\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.03-7.70 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.54 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Масс-спектр: m/z 398 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.49; H 5.70; N 6.72. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 75.36; H 5.57; N 7.03. M 398.45.

(E)-N-3-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-4-метоксибензилиден-4-феноксанилин (XIX). Выход 78%, т. пл. 112-113°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3134 ($\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3090, 3076, 3065, 3054, 3035, 3025 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2965, 2940, 2926, 2870, 2845

(CH_{алиф.}); 1621 (C=N); 1600, 1591, 1580, 1515, 1499, 1486 (C=C_{аром.}); 1431 (C=N_{изокс.}); 1264, 1237, 1206, 1167, 1130, 1098, 1018, 1007 (C-O); 898, 865, 830, 824, 810, 771, 696 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.31 с (3H, Me), 3.94 с (3H, MeO), 5.27 с (2H, CH₂), 6.22 с (1H, CH_{изокс.}), 6.92-7.74 м (12H, CH_{аром.}), 8.38 с (1H, CH=N). Масс-спектр: *m/z* 414 [M]⁺. Найдено, %: C 72.84; H 5.48; N 6.39. C₂₅H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: C 72.45; H 5.35; N 6.76. *M* 414.45.

(E)-3-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-4-метоксибензилиден-4-аминобензойная кислота (XX). Выход 75%, т. пл. 191-192°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3147 (CH_{изокс.}); 3065, 3052, 3002 (CH_{аром.}); 2970, 2923, 2860, 2841 (CH_{алиф.}); 1683 (C=O); 1631 (C=N); 1596, 1584, 1520 (C=C_{аром.}); 1426 (C=N_{изокс.}); 1294, 1272, 1242, 1220, 1168, 1135, 1019 (C-O); 880, 858, 816, 798, 775, 703, 658 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.24 с (3H, Me), 3.93 с (3H, MeO), 5.36 с (2H, CH₂), 6.38 с (1H, CH_{изокс.}), 6.45-8.05 м (7H, CH_{аром.}), 8.52 с (1H, CH=N), 9.83 с (1H, CO₂H). Масс-спектр: *m/z* 366 [M]⁺. Найдено, %: C 65.92; H 5.14; N 7.19. C₂₀H₁₈N₂O₅. Вычислено, %: C 65.57; H 4.95; N 7.65. *M* 366.37.

(E)-N-4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-метоксибензилиден-(1,1'-бифенил)-4-амин (XXI). Выход 87%, т. пл. 154-155°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3134 (CH_{изокс.}); 3079, 3067, 3034, 3003 (CH_{аром.}); 2963, 2923, 2853 (CH_{алиф.}); 1621 (C=N); 1602, 1587, 1510, 1483 (C=C_{аром.}); 1422 (C=N_{изокс.}); 1267, 1231, 1158, 1140, 1032, 1004 (C-O); 888, 870, 842, 810, 786, 766, 720, 690 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.25 с (3H, Me), 3.86 с (3H, MeO), 5.30 с (2H, CH₂), 6.49 с (1H, CH_{изокс.}), 7.12-7.68 м (12H, CH_{аром.}), 8.57 с (1H, CH=N). Масс-спектр: *m/z* 398 [M]⁺. Найдено, %: C 75.67; H 5.66; N 6.64. C₂₅H₂₂N₂O₃. Вычислено, %: C 75.36; H 5.57; N 7.03. *M* 398.45.

(E)-N-4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-метоксибензилиден-4-феноксанилин (XXII). Выход 80%, т. пл. 103-104°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3135 (CH_{изокс.}); 3086, 3070, 3065, 3035, 3005 (CH_{аром.}); 2968, 2924, 2870, 2855 (CH_{алиф.}); 1621 (C=N); 1599, 1588, 1587, 1511, 1498, 1489 (C=C_{аром.}); 1421 (C=N_{изокс.}); 1258, 1227, 1206, 1158, 1138, 1101, 1031, 1017, 1005 (C-O); 890, 873, 838, 819, 790, 763, 693 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.31 с (3H, Me), 3.99 с (3H, MeO), 5.26 с (2H, CH₂), 6.19 с (1H, CH_{изокс.}), 6.90-7.72 м (12H, CH_{аром.}), 8.39 с (1H, CH=N). Масс-спектр: *m/z* 414 [M]⁺. Найдено, %: C 72.75; H 5.17; N 6.29. C₂₅H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: C 72.45; H 5.35; N 6.76. *M* 414.45.

(E)-4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-метоксибензилиден-4-аминобензойная кислота (XXIII). Выход 78%, т. пл. 232-233°C. ИК спектр, ν,

см⁻¹: 3139 (CH_{изокс.}); 3064, 3048, 3019 (CH_{аром.}); 2970, 2923, 2860, 2840 (CH_{алиф.}); 1671 (C=O); 1631 (C=N); 1593, 1583, 1520 (C=C_{аром.}); 1420 (C=N_{изокс.}); 1275, 1230, 1159, 1142, 1125, 1105, 1022, 1004 (C-O); 890, 876, 860, 830, 815, 773, 765, 740, 702, 663, 620 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.24 с (3H, Me), 3.89 с (3H, MeO), 5.35 с (2H, CH₂), 6.37 с (1H, CH_{изокс.}), 6.40-8.00 м (7H, CH_{аром.}), 8.51 с (1H, CH=N), 9.86 с (1H, CO₂H). Масс-спектр: *m/z* 366 [M]⁺. Найдено, %: C 65.33; H 5.10; N 7.24. C₂₀H₁₈N₂O₅. Вычислено, %: C 65.57; H 4.95; N 7.65. *M* 366.37.

(*E*)-*N*-4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-этоксibenзилиден-(1,1'-бифенил)-4-амин (XXIV). Выход 88%, т. пл. 137-138°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3135 (CH_{изокс.}); 3082, 3056, 3033, 3001 (CH_{аром.}); 2989, 2966, 2925, 2871, 2860 (CH_{алиф.}); 1625 (C=N); 1590, 1581, 1509, 1485 (C=C_{аром.}); 1432 (C=N_{изокс.}); 1266, 1234, 1165, 1141, 1019, 1040 (C-O); 899, 865, 836, 820, 809, 770, 755, 720, 689 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.36 т (3H, Me), 2.25 с (3H, Me), 4.04 кв (2H, CH₂), 5.29 с (2H, CH₂), 6.49 с (1H, CH_{изокс.}), 7.19-7.70 м (12H, CH_{аром.}), 8.52 с (1H, CH=N). Масс-спектр: *m/z* 412 [M]⁺. Найдено, %: C 75.90; H 5.99; N 6.23. C₂₆H₂₄N₂O₃. Вычислено, %: C 75.71; H 5.86; N 6.79. *M* 412.48. Рис. 42.

(*E*)-*N*-4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-этоксibenзилиден-4-феноксанилин (XXV). Выход 81%, т. пл. 121-122°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3145 (CH_{изокс.}); 3080, 3070, 3040, 3006 (CH_{аром.}); 2982, 2929, 2873, 2855 (CH_{алиф.}); 1624 (C=N); 1589, 1516, 1499, 1486 (C=C_{аром.}); 1422 (C=N_{изокс.}); 1268, 1232, 1207, 1125, 1098, 1040, 1020, 1009 (C-O); 886, 862, 833, 821, 798, 773, 695 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.49 т (3H, Me), 2.30 с (3H, Me), 4.20 кв (2H, CH₂), 5.25 с (2H, CH₂), 6.17 с (1H, CH_{изокс.}), 6.85-7.66 м (12H, CH_{аром.}), 8.37 с (1H, CH=N). Масс-спектр: *m/z* 428 [M]⁺. Найдено, %: C 73.12; H 5.84; N 6.20. C₂₆H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: C 72.88; H 5.65; N 6.54. *M* 428.48. Рис. 43.

(*E*)-4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-этоксibenзилиден-4-аминобензойная кислота (XXVI). Выход 75%, т. пл. 205-206°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3139 (CH_{изокс.}); 3074, 3048, 3010 (CH_{аром.}); 2977, 2924, 2864, 2854 (CH_{алиф.}); 1677 (C=O); 1630 (C=N); 1594, 1581, 1514 (C=C_{аром.}); 1429 (C=N_{изокс.}); 1273, 1233, 1164, 1135, 1125, 1042, 1010 (C-O); 890, 860, 830, 804, 780, 765, 740, 702, 663, 620 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.36 т (3H, Me), 2.25 с (3H, Me), 4.19 кв (2H, CH₂), 5.33 с (2H, CH₂), 6.49 с (1H, CH_{изокс.}), 7.04-7.98 м (7H, CH_{аром.}), 8.53 с (1H, CH=N), 9.84 с (1H, CO₂H). Масс-спектр: *m/z* 380 [M]⁺. Найдено, %: C 66.47; H 5.52; N 7.05. C₂₁H₂₀N₂O₅. Вычислено, %: C 66.31; H 5.30; N 7.36. *M* 380.39. Рис. 44.

Бисазометины (XXVII-XXXIV). Раствор 10 ммоль изоксазолсодержащего бензальдегида (VI-IX) и 5 ммоль соответствующего ароматического диамина (XIII, XIV) в 50 мл абсолютного метанола кипятили 45 мин. Целевые бисазометины (XXVII-XXXIV) выделяли аналогично азометинам (XV-XXVI).

(*N*¹*E*,*N*⁴*E*)-*N*¹,*N*⁴-бис[4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метоксибензилиден]-1,4-диаминофенил (XXVII). Выход 81%, т. пл. 238-239°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3131 (CH_{изокс.}); 3070, 3033, 3005 (CH_{аром.}); 2964, 2924, 2854 (CH_{алиф.}); 1618 (C=N); 1598, 1574, 1510 (C=C_{аром.}); 1420 (C=N_{изокс.}); 1243, 1167, 1004 (C-O); 886, 842, 825, 795 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.24 с (6H, 2Me), 5.30 с (4H, 2CH₂), 6.49 с (2H, CH_{изокс.}), 6.85-7.95 м (12H, CH_{аром.}), 8.54 с (2H, 2CH=N). Масс-спектр: *m/z* 506 [M]⁺. Найдено, %: C 71.58; H 5.43; N 10.52. C₃₀H₂₆N₄O₄. Вычислено, %: C 71.13; H 5.17; N 11.06. *M* 506.55.

(*N*⁴*E*,*N*^{4'}*E*)-*N*⁴,*N*^{4'}-бис[4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метоксибензилиден]-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамин (XXVIII). Выход 79%, т. пл. 187-188°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3135 (CH_{изокс.}); 3069, 3030, 3005 (CH_{аром.}); 2964, 2923, 2853 (CH_{алиф.}); 1621 (C=N); 1605, 1573, 1508, 1490 (C=C_{аром.}); 1422 (C=N_{изокс.}); 1239, 1167, 1111, 1018, 1008 (C-O); 888, 835, 809 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.25 с (6H, 2Me), 5.34 с (4H, 2CH₂), 6.43 с (2H, CH_{изокс.}), 6.52-7.95 м (16H, CH_{аром.}), 8.60 с (2H, 2CH=N). Масс-спектр: *m/z* 582 [M]⁺. Найдено, %: C 74.37; H 5.32; N 9.17. C₃₆H₃₀N₄O₄. Вычислено, %: C 74.21; H 5.19; N 9.62. *M* 582.65.

(*N*¹*E*,*N*⁴*E*)-*N*¹,*N*⁴-бис[3-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-4-метоксибензилиден]-1,4-диаминофенил (XXIX). Выход 89%, т. пл. 189-190°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3138 (CH_{изокс.}); 3070, 3055, 3030, 3001 (CH_{аром.}); 2969, 2929, 2852, 2840 (CH_{алиф.}); 1617 (C=N); 1596, 1577, 1517 (C=C_{аром.}); 1425 (C=N_{изокс.}); 1268, 1239, 1212, 1168, 1135, 1020 (C-O); 867, 840, 815, 799 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.23 с (6H, 2Me), 3.87 с (6H, 2MeO), 5.31 с (4H, 2CH₂), 6.48 с (2H, CH_{изокс.}), 6.90-7.75 м (10H, CH_{аром.}), 8.53 с (2H, 2CH=N). Масс-спектр: *m/z* 566 [M]⁺. Найдено, %: C 68.10; H 5.45; N 9.44. C₃₂H₃₀N₄O₆. Вычислено, %: C 67.83; H 5.34; N 9.89. *M* 566.60.

(*N*⁴*E*,*N*^{4'}*E*)-*N*⁴,*N*^{4'}-бис[3-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-4-метоксибензилиден]-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамин (XXX). Выход 86%, т. пл. 202-203°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3133 (CH_{изокс.}); 3068, 3030, 3002 (CH_{аром.}); 2964, 2926, 2865, 2852 (CH_{алиф.}); 1621 (C=N); 1595, 1576, 1512, 1489 (C=C_{аром.}); 1434 (C=N_{изокс.}); 1269, 1240, 1213, 1160, 1138, 1017 (C-O); 890, 862, 820 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.25 с (6H, 2Me), 3.85 с (6H, 2MeO), 5.29 с (4H, 2CH₂),

6.47 с (2H, CH_{изокс.}), 6.50-7.75 м (14H, CH_{аром.}), 8.54 с (2H, 2CH=N). Масс-спектр: m/z 642 [M]⁺. Найдено, %: С 71.39; Н 5.15; N 9.00. C₃₈H₃₄N₄O₆. Вычислено, %: С 71.01; Н 5.33; N 8.72. *M* 642.70.

(*N*¹*E*,*N*⁴*E*)-*N*¹,*N*⁴-бис[4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-метоксибензилиден]-1,4-диаминофенил (XXXI). Выход 85%, т. пл. 197-198°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3130 (CH_{изокс.}); 3080, 3053, 3011 (CH_{аром.}); 2960, 2940, 2855 (CH_{алиф.}); 1619 (C=N); 1597, 1581, 1515, 1509 (C=C_{аром.}); 1419 (C=N_{изокс.}); 1273, 1230, 1217, 1140, 1127, 1031, 1007 (C-O); 890, 863, 820, 805 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.25 с (6H, 2Me), 3.86 с (6H, 2MeO), 5.31 с (4H, 2CH₂), 6.47 с (2H, CH_{изокс.}), 6.90-7.73 м (10H, CH_{аром.}), 8.53 с (2H, 2CH=N). Масс-спектр: m/z 566 [M]⁺. Найдено, %: С 68.15; Н 5.42; N 9.37. C₃₂H₃₀N₄O₆. Вычислено, %: С 67.83; Н 5.34; N 9.89. *M* 566.60.

(*N*⁴*E*,*N*^{4'}*E*)-*N*⁴,*N*^{4'}-бис[4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-метоксибензилиден]-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамин (XXXII). Выход 81%, т. пл. 192-193°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3135 (CH_{изокс.}); 3070, 3050, 3030 (CH_{аром.}); 2974, 2927, 2900, 2852 (CH_{алиф.}); 1618 (C=N); 1610, 1581, 1510, 1493 (C=C_{аром.}); 1417 (C=N_{изокс.}); 1274, 1232, 1143, 1032, 1005 (C-O); 896, 871, 828, 809 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.25 с (6H, 2Me), 3.86 с (6H, 2MeO), 5.31 с (4H, 2CH₂), 6.47 с (2H, CH_{изокс.}), 6.54-7.74 м (14H, CH_{аром.}), 8.56 с (2H, 2CH=N). Масс-спектр: m/z 642 [M]⁺. Найдено, %: С 71.45; Н 5.45; N 8.38. C₃₈H₃₄N₄O₆. Вычислено, %: С 71.01; Н 5.33; N 8.72. *M* 642.70.

(*N*¹*E*,*N*⁴*E*)-*N*¹,*N*⁴-бис[4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-этоксibenзилиден]-1,4-диаминофенил (XXXIII). Выход 87%, т. пл. 192-193°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3133 (CH_{изокс.}); 3077, 3043, 3028 (CH_{аром.}); 2975, 2928, 2873 (CH_{алиф.}); 1617 (C=N); 1595, 1577, 1515 (C=C_{аром.}); 1424 (C=N_{изокс.}); 1268, 1232, 1210, 1180, 1131, 1046, 1000 (C-O); 894, 866, 838, 820, 810 (CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.32 т (6H, 2Me), 2.22 с (6H, 2Me), 4.08 кв (4H, CH₂), 5.32 с (4H, 2CH₂), 6.46 с (2H, CH_{изокс.}), 7.12-7.65 м (10H, CH_{аром.}), 8.49 с (2H, 2CH=N). Масс-спектр: m/z 594 [M]⁺. Найдено, %: С 68.93; Н 5.91; N 9.16. C₃₄H₃₄N₄O₆. Вычислено, %: С 68.67; Н 5.76; N 9.42. *M* 594.66.

(*N*⁴*E*,*N*^{4'}*E*)-*N*⁴,*N*^{4'}-бис[4-(3-Метилизоксазол-5-ил)метокси-3-этоксibenзилиден]-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамин (XXXIV). Выход 85%, т. пл. 213-214°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3133 (CH_{изокс.}); 3070, 3054, 3032 (CH_{аром.}); 2975, 2926, 2854 (CH_{алиф.}); 1623 (C=N); 1594, 1579, 1514, 1491 (C=C_{аром.}); 1420 (C=N_{изокс.}); 1268, 1235, 1173, 1027, 1043, 1007 (C-O); 895, 872, 840, 820, 807

(CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.33 т (6H, 2Me), 2.25 с (6H, 2Me), 4.09 кв (4H, CH₂), 5.32 с (4H, 2CH₂), 6.43 с (2H, CH_{изокс.}), 6.54-7.74 м (14H, CH_{аром.}), 8.54 с (2H, 2CH=N). Масс-спектр: *m/z* 670 [M]⁺. Найдено, %: C 71.88; H 5.96; N 7.97. C₄₀H₃₈N₄O₆. Вычислено, %: C 71.63; H 5.71; N 8.35. *M* 670.75.

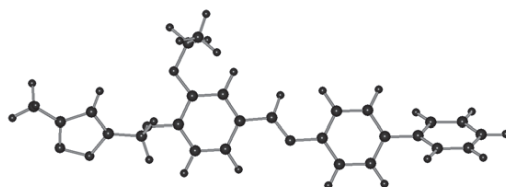


Рис. 42. МПДП ПМЗ модель соединения (XXIV),
теплота образования H_f = 48.7 кКал/моль; дипольный момент D = 5.9 Дб.

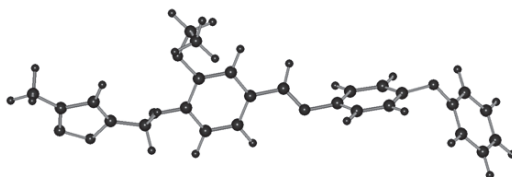


Рис. 43. МПДП ПМЗ модель соединения (XXV),
теплота образования H_f = 22.3 кКал/моль; дипольный момент D = 4.5 Дб.

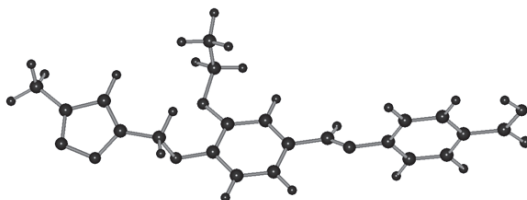


Рис. 44. МПДП ПМЗ модель соединения (XXVI),
теплота образования H_f = -64.1 кКал/моль; дипольный момент D = 5.7 Дб.
Более подробно материалы подглавы 7.2. изложены в работе [428].

7.3. Синтез производных гидроксибензальдегидов, содержащих изоксазольный гетероцикл

В работе [434] описано получение производных, содержащих в одной молекуле остатки замещенных бензальдегидов и изоксазольный гетероцикл и представляющих интерес для биоиспытаний.

В качестве бензальдегидов были выбраны *n*-гидроксибензальдегид, 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).

Реакцией 5-арилизоксазолилоксимов (III, IV) с уксусным ангидридом в пиридине были получены соответствующие 5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбонитрилы (V, VI), группа C≡N которых далее была гидролизвана 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≡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≡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.

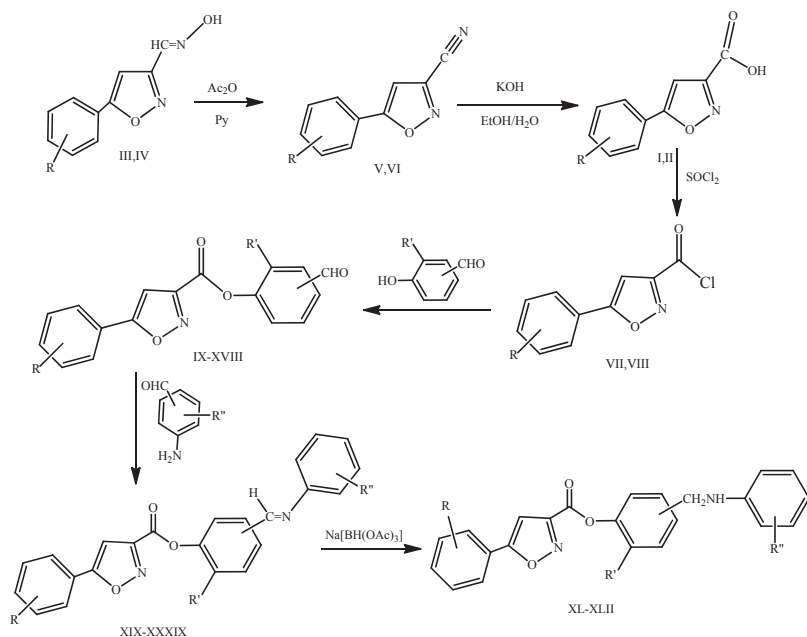
Действием на кислоты (I, II) тионилхлорида были получены их хлорангидриды (VII, VIII), последующими реакциями которых с *n*-гидроксибензальдегидом, ванилином, изованилином, *o*-ванилином и ванилалем в диэтиловом эфире в присутствии эквимольного количества триэтиламина с выходами 84-93% синтезированы 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 см^{-1} , присутствуют полосы поглощения C=O связей альдегидных остатков в области 1679-1702 см^{-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 азометиннов. Ранее было показано, что азометинны ванилинового ряда с изотиазольным фрагментом в молекуле и продукты их восстановления в соответствующие амины являются эффективными синергистами неоникотиноидного инсектицида Кербер. Была поставлена цель синтезировать гетероаналоги этих синергистов, в молекулах которых изотиазольный гетероцикл заменен на изоксазольный.

Получение азометиннов 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 азометиннов в среде безводного метанола оказалась в нашем случае непригодной, т.к. процесс сопровождался переэтерификацией 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 азометиннов 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 C=O альдегидной группы в области 1679–1702 см^{-1} и наблюдаются полосы поглощения связи C=N азометинового фрагмента с частотами 1620–1636 см^{-1} .



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-XXXIII, XXX-XXXIII, XXXVIII-XL), (XXIV-XXVI, XXXIV,XXXV,XLI,XLII), 6-CH=N-C₆H₄-R'' (XXVII-XXIX,XXXVI,XXXVII)

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 CH=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 ¹³C количество и положение сигналов углеродсодержащих группировок соответствует структурам молекул азометинов.

Азометины (XXII, XXIV, XXV) далее были подвергнуты мягкому восстановлению триацетоксиборгидридом натрия Na[BH(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.

5-Арилизоксазол-3-карбонитрилы (V,VI). К раствору 50 ммоль 5-арил-3-гидроксиминометилизоксазола (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, cm^{-1} : 2254 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1609, 1588, 1563, 1490 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6.82 с (1H, изоксазол), 7.53 м (3Наром.), 7.79 м (2Наром). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 101.51 (СНизокс.), 110.10 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 126.12 (2СНаром.), 129.41(2СНаром.), 131.71 (1СНаром.), 125.46, 140.10, 172.67 (3Счетв.). Найдено, %: С 70.33; Н 3.68; N 16.57. $[M]^+$ 170. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 70.58; Н 3.55; N 16.46. M 170.17.

5-(*n*-Толил)изоксазол-3-карбонитрил (VI). Выход 98%, т.пл. 98-100°C. ИК спектр, cm^{-1} : 2257 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1610, 1589, 1563, 1505 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). 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 ^{13}C , δ , м.д.: 21.72 (Me), 101.03 (СНизокс.), 110.31 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 126.18 (2СНаром.), 130.20 (2СНаром.), 122.88, 140.12, 142.48, 172.98 (4Счетв.). Найдено, %: С 71.89; Н 4.52; N 15.47. $[M]^+$ 184. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 71.73; Н 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 (3Hаром.), 7.91 м (2Hаром.), 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, %: С 63.73; Н 3.98; N 7.65. [M]⁺ 189. C₁₀H₇NO₃. Вычислено, %: С 63.49; Н 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 (2Hаром., ³J 8 Гц), 7.78 д (2Hаром., 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, %: С 65.25; Н 4.79; N 6.97. [M]⁺ 203. C₁₁H₉NO₃. Вычислено, %: С 65.02; Н 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 (3Hаром.), 7.81 м (2Hаром.). 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, %: С 57.99; Н 3.17; Cl 17.45; N 6.93. [M]⁺ 207. C₁₀H₆ClNO₂. Вычислено, %: С 57.85; Н 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 (2Hаром., ³J 8 Гц), 7.67 д (2Hаром., 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 (C=O). Найдено, %: С 59.85; Н 3.79; Cl 16.32; N 6.57. [M]⁺ 221. C₁₁H₈ClNO₂. 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, ваниляля) 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 NaHCO₃ (3 x 200 мл). Полученные продукты (IX-XVIII) сушили на воздухе при температуре 25-30°C 2-3 сут.

***п*-Формилфениловый эфир 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты (IX).** Выход 92%, т.пл. 145-146°C. ИК спектр, см⁻¹: 1749 (C=O сл.эфир.), 1697 (C=O альд.), 1598, 1572, 1502, 1439 (C=C, C=N), 1241, 1211, 1155, 1124 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7.08 с (1Низокс.), 7.47-8.01 м (9Наром.), 10.04 с (1Н, CHO). Спектр ЯМР ¹³C, 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 (C=O), 190.80 (CHO). Найдено, %: С 69.93; Н 3.88; N 4.27. [M]⁺ 293. C₁₇H₁₁NO₄. 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, см⁻¹: 1756 (C=O сл.эфир.), 1702 (C=O альд.), 1601, 1572, 1501 (C=C, C=N), 1276, 1225, 1145, 1123 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.92 с (3Н, MeO), 7.07 (1Низокс.), 7.39-7.86 м (8Наром.), 9.99 с (1Н, CHO). Спектр ЯМР ¹³C, 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 (C=O), 190.93 (CHO). Найдено, %: С 67.06; Н 4.12; N 4.05. [M]⁺ 323. C₁₈H₁₃NO₅. 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, см⁻¹: 1749 (C=O сл.эфир.), 1684 (C=O альд.), 1610, 1582, 1572, 1510, 1444, 1433 (C=C, C=N), 1282, 1234, 1210, 1133, 1104 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.93 с (3Н, MeO), 7.07 (1Низокс.), 7.14-7.85 м (8Наром.), 9.89 с (1Н, CHO). Спектр ЯМР ¹³C, 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 (C=O), 189.81 (CHO). Найдено, %: С 67.15; Н 4.27; N 3.99. [M]⁺ 323. C₁₈H₁₃NO₅. Вычислено, %: С 66.87; Н 4.05; N 4.33. M 323.30.

***о*-Ванилиновый эфир 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты (XII).** Выход 84%, т.пл. 126-127°C. ИК спектр, см⁻¹: 1759, 1751 (C=O сл.эфир.), 1698

(C=O альд.), 1606, 1582, 1571, 1484, 1443 (C=C, C=N), 1284, 1224, 1189, 1119 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.87 с (3H, MeO), 7.10 (1Hнизокс.), 7.27-7.85 м (8Наром.), 10.21 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.41 (CH₃), 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. $[M]^+$ 323. C₁₈H₁₃NO₅. Вычислено, %: C 66.87; H 4.05; N 4.33. M 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, CH₂O), 7.07 (1Hнизокс.), 7.40-7.86 м (8Наром.), 9.97 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.50 (CH₃), 64.83 (CH₂), 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. $[M]^+$ 337. C₁₉H₁₅NO₅. Вычислено, %: C 67.65; H 4.48; N 4.15. M 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 (1Hнизокс.), 7.31-8.0 м (8Наром.), 10.04 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.69 (CH₃), 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. $[M]^+$ 307. C₁₈H₁₃NO₄. Вычислено, %: C 70.35; H 4.26; N 4.56. M 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 (1Hнизокс.), 7.30-7.74 м (7Наром.), 9.98 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.54 (CH₃), 56.19 (ОСН₃), 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. $[M]^+$ 337. C₁₉H₁₅NO₅. Вычислено, %: C 67.65; H 4.48; N 4.15. M 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 (1Hизокс.), 7.13-7.84 м (7Наром.), 9.89 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.54 (CH₃), 56.37 (OCH₃), 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, %: С 67.99; Н 4.58; N 3.70. [M]⁺ 337. C₁₉H₁₅NO₅. Вычислено, %: С 67.65; Н 4.48; N 4.15. *M* 337.33.

***o*-Ванилиновый эфир 5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (XVII).** Выход 85%, т.пл. 159-160°C. ИК спектр, см⁻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 (1Hизокс.), 7.27-7.74 м (7Наром.), 10.22 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ¹³C, 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, %: С 67.96; Н 4.52; N 3.79. [M]⁺ 337. C₁₉H₁₅NO₅. Вычислено, %: С 67.65; Н 4.48; N 4.15. *M* 337.33.

Ванилалевый эфир 5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (XVIII). Выход 86%, т.пл. 134-135°C. ИК спектр, см⁻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 (1Hизокс.), 7.32-7.75 м (7Наром.), 9.97 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ¹³C, 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, %: С 68.67; Н 5.05; N 3.62. [M]⁺ 351. C₂₀H₁₇NO₅. Вычислено, %: С 68.37; Н 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 (*n*-фениланилина, *n*-броманилина, *o*-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, см⁻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 (1Н, HC=N). Спектр ЯМР ¹³C, 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, %: С 78.69; Н 4.67; N 5.92. *М* 432. C₂₉H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: С 78.36; Н 4.54; N 6.30. *М* 444.48.

(E)-4-{([2-Гидроксифенил]имино)метил}фенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XX). Выход 75%, т.пл. 154-155°C. ИК спектр, см⁻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 (1Н, HC=N), 9.07 с (1Н, OH). Спектр ЯМР ¹³C, 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 (CH=N), 115.80, 134.76, 137.59, 151.26, 151.79, 156.44, 157.79 (7Счетв.), 171.44 (C=O). Найдено, %: С 72.20; Н 4.35; N 6.84. *М* 367. C₂₃H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: С 71.87; Н 4.20; N 7.29. *М* 384.38.

(E)-4-{([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXI). Выход 74%, т.пл. 124-125°C. ИК спектр, см⁻¹: 1750 (C=O сл.эфир.), 1626 (C=N азом.), 1588, 1505, 1484, 1448, 1417 (C=C, C=N), 1277, 1223, 1197, 1150, 1122, 1031 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.96 с (3Н, MeO), 7.09 (1Низокс.), 7.26-7.87 м (17Наром.), 8.51 с (1Н, HC=N). Спектр ЯМР ¹³C, 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 (CH=N), 172.18 (C=O). Найдено, %: С 76.28; Н 4.79; N 5.66. *М* 462. C₃₀H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: С 75.94; Н 4.67; N 5.90. *М* 474.51.

(E)-4-{([4-Бромфенил]-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXII). Выход 71%, т.пл. 132-133°C. ИК спектр, см⁻¹: 1752 (C=O сл.эфир.), 1622 (C=N азом.), 1610, 1598, 1504, 1479, 1464, 1449, 1419 (C=C, C=N), 1278, 1222, 1147, 1122, 1111, 1070, 1006, 988 (C-O). Спектр ЯМР

^1H , δ , м.д.: 3.92 с (3H, MeO), 7.07 (1Низокс.), 7.09-7.85 м (12Наром.), 8.40 с (1H, HC=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 (CH=N), 172.18 (C=O). Найдено, %: С 60.62; Н 3.76; Br 16.50; N 5.61. *М* 465. $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 60.39; Н 3.59; Br 16.74; N 5.87. *М* 477.31.

(Е)-4-{(2-Гидроксифенил)-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXIII). Выход 75%, т.пл. 93-94°C. ИК спектр, см^{-1} : 1754 (C=O сл.эфир.), 1625 (C=N азом.), 1599, 1585, 1485, 1467, 1440 (C=C, C=N), 1289, 1254, 1225, 1194, 1157, 1123, 1109, 1031 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.91 с (3H, MeO), 6.90-7.85 м (12Наром. и 1Низокс.), 8.64 с (1H, HC=N), 11.82 уш. с (1H, OH). 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 (CH=N), 172.21 (C=O). Найдено, %: С 69.88; Н 4.50; N 6.54. *М* 406. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 69.56; Н 4.38; N 6.76. *М* 414.41.

(Е)-5-{(1,1'-Бифенил)-4-илимино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXIV). Выход 71%, т.пл. 157-158°C. ИК спектр, см^{-1} : 1749 (C=O сл.эфир.), 1629 (C=N азом.), 1610, 1593, 1573, 1513, 1485, 1448 (C=C, C=N), 1278, 1225, 1207, 1134 (C-O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.90 с (3H, MeO), 7.07 (1Низокс.), 7.10-7.88 м (17Наром.), 8.44 с (1H, 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 (3H, MeO), 7.06-7.85 м (12Наром. и 1Низокс.), 8.34 с (1H, 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 (СН=N), 172.14 (С=О). Найдено, %: С 60.81; Н 3.70; Br 16.35; N 5.52. *М* 468. C₂₄H₁₇BrN₂O₄. Вычислено, %: С 60.39; Н 3.59; Br 16.74; N 5.87. *М* 477.31.

(*E*)-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 (С=О сл.эфир.), 1626 (С=N азом.), 1610, 1597, 1573, 1513, 1483, 1450 (С=C, С=N), 1279, 1248, 1207, 1137, 1112 (С-О). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.91 с (3H, MeO), 6.90-7.85 м (12Наром. и 1Низокс.), 8.64 с (1H, HC=N), 11.82 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, 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 (СН=N), 172.37 (С=О). Найдено, %: С 69.92; Н 4.54; N 6.38. *М* 402. C₂₄H₁₈N₂O₅. Вычислено, %: С 69.56; Н 4.38; N 6.76. *М* 414.41.

(*E*)-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 (С=О сл.эфир.), 1634 (С=N азом.), 1610, 1573, 1480, 1445, 1438 (С=C, С=N), 1278, 1229, 1171, 1124, 1066 (С-О). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.89 с (3H, MeO), 7.09 (1Низокс.), 7.14-7.86 м (17Наром.), 8.69 с (1H, HC=N). Спектр ЯМР ¹³C, 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 (СН=N), 172.19 (С=О). Найдено, %: С 76.28; Н 4.79; N 5.48. *М* 465. C₃₀H₂₂N₂O₄. 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 (С=О сл.эфир.), 1635 (С=N азом.), 1608, 1575, 1480, 1447, 1433 (С=C, С=N), 1280, 1217, 1171, 1113, 1068 (С-О). 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. *М* 466. C₂₄H₁₇BrN₂O₄. Вычислено, %: С 60.39; Н 3.59; Br 16.74; N 5.87. *М* 477.31.

(Е)-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 (OCH₃), 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. *М* 404. C₂₄H₁₈N₂O₅. Вычислено, %: С 69.56; Н 4.38; N 6.76. *М* 414.41.

(Е)-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 (OCH₂), 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. *М* 476. C₃₁H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: С 76.21; Н 4.95; N 5.73. *М* 488.53.

(Е)-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 (OCH₂), 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.

(*E*)-4-([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил-2-метоксифенил-5-(*p*-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 (СН₃), 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.

(*E*)-4-([4-Бромфенил]-4-илимино)метил-2-метоксифенил-5-(*p*-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 (СН₃), 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.

(*E*)-5-([1,1'-Бифенил]-4-илимино)метил-2-метоксифенил-5-(*p*-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 (СН₃), 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 (3Н, Ме), 3.90 с (3Н, МеО), 7.00-7.84 м (11Наром. и 1Низокс.), 8.34 с (1Н, НС=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.54 (СН₃), 56.14 (ОСН₃), 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 (СН=Н), 172.38 (С=О). Найдено, %: С 61.45; Н 4.08; Вг 15.93; N 5.56. *М* 484. $C_{25}H_{19}BrN_2O_4$. Вычислено, %: С 61.11; Н 3.90; Вг 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, cm^{-1} : 1780 (С=О сл.эфир.), 1620 (С=N азом.), 1610, 1599, 1578, 1520, 1481, 1450, 1437 (С=С, С=N), 1284, 1218, 1202, 1166, 1130, 1114, 1072 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.41 с (3Н, Ме), 3.87 с (3Н, МеО), 7.03 (1Низокс.), 7.13-7.80 м (16Наром.), 8.69 с (1Н, НС=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.54 (СН₃), 56.24 (ОСН₃), 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 (СН=Н), 172.38 (С=О). Найдено, %: С 76.54; Н 5.11; N 5.48. *М* 478. $C_{31}H_{24}N_2O_4$. 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, cm^{-1} : 1764 (С=О сл.эфир.), 1622 (С=N азом.), 1608, 1576, 1481, 1448, 1432 (С=С, С=N), 1282, 1219, 1172, 1105, 1068 (С-О). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.41 с (3Н, Ме), 3.87 с (3Н, МеО), 7.00-7.75 м (11Наром. и 1Низокс.), 8.59 с (1Н, НС=N). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.55 (СН₃), 56.24 (ОСН₃), 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 (СН=Н), 172.42 (С=О).

Найдено, %: С 61.49; Н 4.14; Br 15.88; N 5.31. *M* 479. C₂₅H₁₉BrN₂O₄. Вычислено, %: С 61.11; Н 3.90; Br 16.26; N 5.70. *M* 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 ¹³C, 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. *M* 489. C₃₂H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: С 76.48; Н 5.21; N 5.57. *M* 502.56.

(Е)-4-{([4-Бромфенил]-4-илимино)метил}-2-этоксифенил-5-(*n*-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. *M* 488. C₂₆H₂₁BrN₂O₄. Вычислено, %: С 61.79; Н 4.19; Br 15.81; N 5.54. *M* 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.

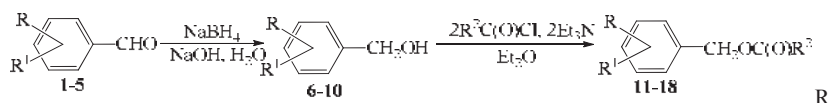
5-{([1,1'-Бифенил]-4-иламино)метил}-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XLI). Выход 88%, т.пл. 118-119°C. ИК спектр, см⁻¹: 3420 (NH), 1762 (C=O сл.эфир.), 1611, 1595, 1526, 1512, 1490, 1447 (C=C, C=N), 1269, 1210, 1138, 1114 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.78 с (3H, MeO), 4.31 с (2H, CH₂N), 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 подглавы 7.3. изложены в работе [434].

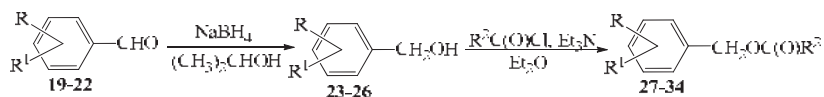
7.4. Функционально замещенные сложные эфиры и диэфиры – производные селективно восстановленных бензальдегидов ванилинового ряда

Описан препаративный метод селективного восстановления альдегидных групп замещенных бензальдегидов ванилинового ряда **1-5**, **19-22**, **35-41** с помощью NaBH_4 или $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$. При этом были подобраны оптимальные условия восстановления, позволяющие предотвратить гидролиз и восстановление сложноэфирных групп, присутствующих в ряде исходных соединений. Целевые моногидроксиды и дигидроксиды **6-10**, **23-26**, **42-48** были получены с выходами 71-98%. Этерификацией этих соединений хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии Et_3N получены с выходами 55-90% функционально замещенные сложные эфиры и диэфиры **11-18**, **27-34**, **49-59**, в том числе содержащие фрагменты фармакофорных гетероциклических соединений.

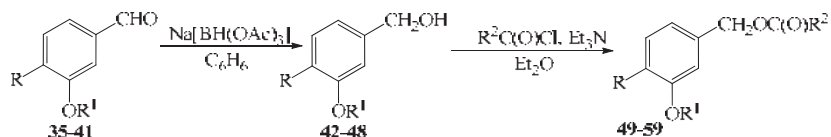


R

=4-OH: $\text{R}^1=\text{H}$ (**1,6**), 3- OCH_3 (**2,7**), 3- OC_2H_5 (**3,8**); $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**11**), $\text{R}^1=3\text{-OCH}_3$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**12**), $\text{R}^1=3\text{-OCH}_3$ (**5,10**); $\text{R}^1=4\text{-PhCO}_2$: $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**11**), $\text{R}^1=3\text{-OCH}_3$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**12**), $\text{R}^1=3\text{-OC}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**13**); $\text{R}^2=\text{PhCO}_2$, $\text{R}^1=3\text{-OCH}_3$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**14**); $\text{R}^2=3\text{-PhCO}_2$, $\text{R}^1=4\text{-OCH}_3$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**15**); $\text{R}^2=4\text{-Z}^3\text{CO}_2$: $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{Z}^3$ (**16**), 3- OC_2H_5 , $\text{R}^2=\text{Z}^3$ (**17**); $\text{R}^2=3\text{-Z}^3\text{CO}_2$: $\text{R}^1=4\text{-OCH}_3$, $\text{R}^2=\text{Z}^3$ (**18**)

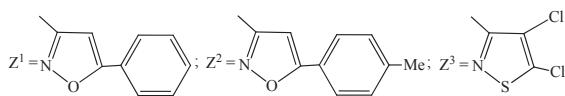


$\text{R}=4\text{-(PhCH}_2\text{O)}$: $\text{R}^1=3\text{-OCH}_3$ (**19,23**), 3- OC_2H_5 (**20,24**); $\text{R}=3\text{-(PhCH}_2\text{O)}$, $\text{R}^1=4\text{-OCH}_3$ (**21,25**); $\text{RR}^1=3,4\text{-(OCH}_2\text{O)}$ (**22,26**); $\text{R}=4\text{-(PhCH}_2\text{O)}$, $\text{R}^1=3\text{-OCH}_3$; $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**27**), Z^1 (**28**), Z^2 (**29**); $\text{R}^1=3\text{-OC}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{Z}^3$ (**30**); $\text{R}=3\text{-(PhCH}_2\text{O)}$, $\text{R}^1=4\text{-OCH}_3$; $\text{R}^2=\text{Z}^1$ (**31**), Z^3 (**32**); $\text{RR}^1=3,4\text{-(OCH}_2\text{O)}$: $\text{R}^2=\text{Z}^1$ (**33**), Z^3 (**34**)



$\text{R}=\text{EtCO}_2$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$ (**35,42**), $\text{R}^2=\text{Z}^1$ (**49**); $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2$, $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$ (**36,43**); $\text{R}^2=\text{Z}^1$ (**50**); $\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$ (**37,44**), $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**51**), Z^1 (**52**), Z^2 (**53**), Z^3 (**54**); $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ (**55,56**), $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$ (**57,58**), $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$ (**59**)

PhCH₂O: R¹=CH₃ (**38,45**), R²=Z³ (**55**); R¹=C₂H₅ (**39,46**), R²=Z³ (**56**); R=2-ClC₆H₄CO₂, R¹=CH₃ (**40,47**), R²=Z¹ (**57**); R=3-(NO₂)C₆H₄CO₂, R¹=CH₃ (**41,48**); R²=Z¹ (**58**) Z² (**59**).



Полученные моногидрокси-, дигидроксисоединения и их сложные эфиры **6-18, 23-34, 42-59** представляют собой бесцветные кристаллические вещества или стекловидные соединения, 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, ¹³C и хромато-масс спектров.

Ряд синтезированных соединений, содержащих в своем составе фармакофорные структурные фрагменты ароматических и гетероциклических соединений, в настоящее время проходят биотестирование с целью выявления корреляции между строением и биологической активностью [432, 433, 435-441].

Гидроксиметилфенолы 6-10. К раствору 11 ммоль гидроксида натрия в 10 мл воды добавляли 5.5 ммоль боргидрида натрия и 10 ммоль соответствующего альдегида **1-5** и перемешивали до полного растворения. Перемешивали еще 30 минут, добавляли по каплям 30-ый раствор серной кислоты до pH~6 и помещали раствор охлаждаться до 2-3°C. Отфильтровывали осадок, промывали холодной водой и сушили в вакууме. Соединение **9** экстрагировали из водного раствора диэтиловым эфиром, сушили сульфатом натрия, отгоняли полностью растворитель и очищали колоночной хроматографией.

4-Гидроксиметилфенол 6. Выход 78%, т. пл. 115-120°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3283, 3125 (ОН), 3046, 3024 (=C-H), 2967, 2939, 2893, 2853 (C-H), 1613, 1598, 1519 (C=C), 1207, 1170, 1108 (C-ОН). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.93 уш.с (ОН), 4.36 с (3H, CH₂), 4.97 уш.с (ОН), 6.71 д (2H_{аром.}), 7.11 д (2H_{аром.}) Масс-спектр: m/z 124 [M]⁺. Найдено, %: C 68.12; H 6.81. C₇H₈O₂. Вычислено, %: C 67.73; H 6.50. M 124.14.

4-Гидроксиметил-2-метоксифенол 7. Выход 81%, т. пл. 112-114°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3442, 3162 (ОН), 3075, 3022 (=C-H), 2964, 2944, 2889, 2851 (C-H), 1612, 1603, 1514 (C=C), 1238, 1154, 1125, 1035 (C-ОН, C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.54 уш.с (ОН), 3.90 с (3H, CH₃), 4.60 с (3H, CH₂), 5.63 уш.с (ОН), 6.85 м

(2Н_{аром.}), 6.96 м (1Н_{аром.}). Масс-спектр: m/z 154 $[M]^+$. Найдено, %: С 62.77; Н 6.72. С₈H₁₀O₃. Вычислено, %: С 62.33; Н 6.54. M 154.16.

4-Гидроксиметил-2-этоксифенол 8. Выход 98%, т. пл. 62-64°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3418, 3086 (ОН), 3058, 3024 (=С-Н), 2973, 2933, 2881 (С-Н), 1602, 1528, 1477, 1460, 1446 (С=С), 1259, 1160, 1124, 1050 (С-ОН, С-О-С). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.43 т (3Н, CH₃, ³J 7 Гц), 2.01 уш.с (ОН), 4.10 к (2Н, CH₂, ³J 7 Гц), 4.56 с (3Н, CH₂O), 5.82 уш.с (ОН), 6.85 м (3Н_{аром.}). Масс-спектр: m/z 168 $[M]^+$. Найдено, %: С 64.56; Н 7.42. С₉H₁₂O₃. Вычислено, %: С 64.27; Н 7.19. M 168.19.

6-Гидроксиметил-2-метоксифенол 9. Выход 89%, масло, d_{20}^{20} 1.2234, n_D^{20} 1.5875. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3490, 3417 (ОН), 3057, 3005 (=С-Н), 2973, 2940, 2907, 2840 (С-Н), 1617, 1594, 1481, 1463, 1441 (С=С), 1273, 1232, 1079 (С-ОН, С-О-С). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.67 уш.с (ОН), 3.84 с (3Н, CH₃), 4.74 с (3Н, CH₂), 6.45 уш.с (ОН), 6.75 м (1Н_{аром.}), 6.83 м (2Н_{аром.}). Масс-спектр: m/z 154 $[M]^+$. Найдено, %: С 62.65; Н 6.40. С₈H₁₀O₃. Вычислено, %: С 62.33; Н 6.54. M 154.16.

5-Гидроксиметил-2-метоксифенол 10. Выход 82%, т. пл. 135-135°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3439, 3115 (ОН), 3057, 3004 (=С-Н), 2963, 2935, 2874, 2840 (С-Н), 1612, 1597, 1532 (С=С), 1213, 1158, 1127, 1027 (С-ОН, С-О-С). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.55 уш.с (ОН), 3.90 с (3Н, CH₃), 4.59 с (3Н, CH₂), 5.62 уш.с (ОН), 6.86 м (2Н_{аром.}), 6.96 м (1Н_{аром.}). Масс-спектр: m/z 154 $[M]^+$. Найдено, %: С 62.57; Н 6.69. С₈H₁₀O₃. Вычислено, %: С 62.33; Н 6.54. M 154.16.

Моногидроксисоединения 23-26. К раствору 10 ммоль соответствующего альдегида **19-22** в 50 мл сухого изопропанола прибавляли 10 ммоль боргидрида натрия и перемешивали 4 часа. Раствор выливали в воду, экстрагировали вещество СНCl₃, отделяли органический слой и сушили сульфатом натрия. Отгоняли полностью растворитель и продукт очищали перекристаллизацией из смеси диэтиловый эфир-гексан, 2:1.

(4-Бензилокси-3-метоксифенил)метанол 23. Выход 92%, т. пл. 71-72°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3355 (ОН), 3066, 3033, 3010 (=С-Н), 2931, 2873, 2850 (С-Н), 1610, 1590, 1515, 1468, 1456, 1420 (С=С), 1261, 1236, 1160, 1135 (С-ОН, С-О-С). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.09 уш.с (1Н, ОН), 3.88 с (3Н, CH₃), 4.56 с (2Н, CH₂ОН), 5.14 с (2Н, PhCH₂O), 6.79 д (1Н_{аром.}, ³J 8 Гц), 6.84 д (1Н_{аром.}, ³J 8 Гц), 6.93 с (1Н_{аром.}), 7.30 дд (1Н_{аром.}, ³J 7.5 Гц), 7.36 дд (2Н_{аром.}, ³J 7.5 Гц), 7.44 д (2Н_{аром.}, ³J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 56.03 (1С, CH₃), 65.24 (1С, CH₂), 71.14 (1С, CH₂), 111.04 (1С_{аром.}), 114.02 (1С_{аром.}), 119.39 (1С_{аром.}), 127.35 (2С_{аром.}), 127.93 (1С_{аром.}), 128.63 (2С_{аром.}), 134.29, 137.20, 147.67, 149.83 (4С_{четв.}). Масс-спектр:

m/z 244 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.15; Н 6.88. $C_{15}H_{16}O_3$. Вычислено, %: С 73.75; Н 6.60. M 244.29.

4-Бензилокси-3-этоксифенил)метанол 24. Выход 93%, т. пл. 45-46°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3384 (ОН), 3063, 3032 (=C-H), 2979, 2930, 2874 (C-H), 1606, 1591, 1513, 1454 (C=C), 1262, 1226, 1136 (C-ОН, C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.45 т (3H, CH_3 , 3J 7 Гц), 1.73 уш.с (1H, ОН), 4.12 к (2H, $\underline{CH_2}CH_3$, 3J 7 Гц), 4.58 с (2H, $\underline{CH_2}OH$), 5.13 с (2H, $Ph\underline{CH_2}O$), 6.84 м (2H_{аром.}), 6.94 с (1H_{аром.}), 7.37 м (5H_{аром.}). Масс-спектр: m/z 258 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.76; Н 7.23. $C_{16}H_{18}O_3$. Вычислено, %: С 74.39; Н 7.02. M 258.31.

(3-Бензилокси-4-метоксифенил)метанол 25. Выход 93%, т. пл. 72-73°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3265 (ОН), 3070, 3033 (=C-H), 2934, 2915, 2867 (C-H), 1605, 1592, 1517, 1456, 1441 (C=C), 1262, 1240, 1158, 1133 (C-ОН, C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.08 уш.с (1H, ОН), 3.86 с (3H, CH_3), 4.52 с (2H, $\underline{CH_2}OH$), 5.13 с (2H, $Ph\underline{CH_2}O$), 6.85 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 6.88 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 6.93 с (1H_{аром.}), 7.30 дд (1H_{аром.}, 3J 7.5 Гц), 7.37 дд (2H_{аром.}, 3J 7.5 Гц), 7.45 д (2H_{аром.}, 3J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.16 (1C, CH_3), 65.12 (1C, CH_2), 71.00 (1C, CH_2), 111.80 (1CH_{аром.}), 113.17 (1CH_{аром.}), 120.08 (1CH_{аром.}), 127.46 (2CH_{аром.}), 127.95 (1CH_{аром.}), 128.62 (2CH_{аром.}), 133.69, 137.14, 148.32, 149.25 (4C_{четв.}). Масс-спектр: m/z 244 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.09; Н 6.81. $C_{15}H_{16}O_3$. Вычислено, %: С 73.75; Н 6.60. M 244.29.

Бензо[d][1,3]диоксол-5-илметанол 26. Выход 71%, т. пл. 50-52°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3308 (ОН), 3073, 3022 (=C-H), 2948, 2908, 2857 (C-H), 1503, 1490, 1443, 1408 (C=C), 1250, 1123, 1098 (C-ОН, C-O-C). Масс-спектр: m/z 152 $[M]^+$. Найдено, %: С 63.46; Н 5.53. $C_8H_8O_3$. Вычислено, %: С 63.15; Н 5.30. M 152.15.

Восстановление сложных эфиров бензальдегидов в спирты 42-48. К суспензии 12 ммоль боргидрида натрия в 50 мл сухого бензола прикапывали 36 ммоль сухой уксусной кислоты, перемешивали 20 минут и добавляли 10 ммоль сложного эфира **35-41**. Перемешивали еще 4 часа, добавляли 100 мл воды и 100 мл $CHCl_3$, отделяли органический слой и сушили сульфатом натрия. Отгоняли растворитель, остаток очищали перекристаллизацией из смеси гексан-хлороформ = 4:1. Осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме.

4-Гидроксиметил-2-метоксифенилпропионат 42. Выход 81%, масло, d_{20}^{20} 1.1329, n_D^{20} 1.5250. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3396 (ОН), 3068 (=C-H), 2981, 2943, 2881, 2846 (C-H), 1760 (C=O), 1606, 1510, 1464, 1420 (C=C), 1282, 1149 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.20 т (3H, CH_3 , 3J 7.5 Гц), 2.54 к (2H, $\underline{CH_2}CH_3$, 3J 7.5 Гц), 3.66 с

(3H, OCH₃, ³J 7.5 Гц), 3.91 уш.с (1H, OH), 4.42 с (2H, CH₂OH), 6.76 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 6.86 с (1H_{аром.}), 6.89 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 8.92 (1C, CH₃), 27.11 (1C, CH₂), 55.53 (1C, CH₃), 64.01 (1C, CH₂), 110.74 (1CH_{аром.}), 118.58 (1CH_{аром.}), 122.25 (1CH_{аром.}), 138.55, 140.02, 150.77 (3C_{четв.}), 172.85 (C=O). Масс-спектр: *m/z* 210 [M]⁺. Найдено, %: C 63.12; H 6.85. C₁₁H₁₄O₄. Вычислено, %: C 62.85; H 6.71. *M* 210.23.

4-Гидроксиметил-2-этоксифенил-3-метилбутаноат 43. Выход 95%, масло, *d*₂₀²⁰ 1.0853, *n*_D²⁰ 1.5140. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3425 (OH), 3064 (=C-H), 2962, 2934, 2874 (C-H), 1759 (C=O), 1606, 1509, 1465, 1429 (C=C), 1286, 1152 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.05 д (6H, 2CH₃, ³J 6.7 Гц), 1.31 т (3H, CH₂CH₃, ³J 7 Гц), 2.22 септ (1H, CH, ³J 6.7 Гц), 2.41 д (2H, CH₂C(O), ³J 7.1 Гц), 3.77 уш.с (1H, OH), 3.92 к (2H, CH₂CH₃, ³J 7 Гц), 4.43 с (2H, CH₂OH), 6.76 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 6.86 с (1H_{аром.}), 6.89 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.63 (1C, CH₃), 22.35 (2C, 2CH₃), 25.83 (1C, CH), 43.01 (1C, CH₂), 64.05 (1C, CH₂), 64.20 (1C, CH₂), 111.68 (1CH_{аром.}), 118.56 (1CH_{аром.}), 122.35 (1CH_{аром.}), 138.74, 140.00, 150.32 (3C_{четв.}), 171.35 (C=O). Масс-спектр: *m/z* 252 [M]⁺. Найдено, %: C 66.93; H 8.24. C₁₄H₂₀O₄. Вычислено, %: C 66.65; H 7.99. *M* 252.31.

4-Гидроксиметил-2-метоксифенилтридеcanoат 44. Выход 95%, т. пл. 33-34°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3396 (OH), 3072 (=C-H), 2964, 2924, 2854 (C-H), 1763 (C=O), 1606, 1509, 1466, 1420 (C=C), 1282, 1150 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.88 т (3H, CH₃, ³J 7.5 Гц), 1.27 м (16H, (CH₂)₈), 1.41 п (2H, CH₂, ³J 7.5 Гц), 1.74 п (2H, CH₂, ³J 7.5 Гц), 2.55 т (2H, CH₂C(O), ³J 7.5 Гц), 3.57 уш.с (1H, OH), 3.74 с (3H, OCH₃), 4.50 с (2H, CH₂OH), 6.81 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 6.92 с (1H_{аром.}), 6.94 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.16 (1C, CH₃), 22.74 (1C, CH₂), 25.07 (1C, CH₂), 29.11 (1C, CH₂), 29.35 (1C, CH₂), 29.42 (1C, CH₂), 29.58 (1C, CH₂), 29.68 (1C, CH₂), 29.70 (1C, CH₂), 29.72 (1C, CH₂), 31.98 (1C, CH₂), 34.06 (1C, CH₂), 55.76 (1C, OCH₃), 64.52 (1C, CH₂O), 111.01 (1CH_{аром.}), 118.88 (1CH_{аром.}), 122.55 (1CH_{аром.}), 138.90, 140.08, 151.06 (3C_{четв.}), 172.31 (C=O). Масс-спектр: *m/z* 350 [M]⁺. Найдено, %: C 64.56; H 7.42. C₂₁H₃₄O₄. Вычислено, %: C 72.34; H 10.12. *M* 350.49.

4-Гидроксиметил-2-метоксифенилбензоат 45. Выход 96%, т. пл. 99-100°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3509 (OH), 3079, 3045, 3011 (=C-H), 2980, 2948, 2929, 2886 (C-H), 1716 (C=O), 1600, 1585, 1513, 1471, 1451, 1424 (C=C), 1269, 1153 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.74 уш.с (1H, OH), 3.78 с (3H, CH₃), 4.63 с (2H, CH₂), 6.93 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.03 с (1H_{аром.}), 7.11 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.51 дд (2H_{аром.}, ³J 7.6 Гц), 7.63 дд (1H_{аром.}, ³J 7.6 Гц), 8.22 д (2H_{аром.}, ³J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.:

55.96 (1C, CH₃), 64.85 (1C, CH₂), 111.18 (1CH_{аром.}), 119.02 (1CH_{аром.}), 122.82 (1CH_{аром.}), 128.64 (2CH_{аром.}), 130.38 (2CH_{аром.}), 133.64 (1CH_{аром.}), 129.39, 139.17, 140.29, 151.38 (4C_{четв.}), 165.09 (C=O). Масс-спектр: m/z 258 [M]⁺. Найдено, %: C 70.22; H 5.67. C₁₅H₁₄O₄. Вычислено, %: C 69.76; H 5.46. *M* 258.27.

4-Гидроксиметил-2-этоксифенилбензоат 46. Выход 94%, масло, d_{20}^{20} 1.2108, n_D^{20} 1.5705. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3390 (ОН), 3092, 3064 (=C-H), 2982, 2920, 2881 (C-H), 1741 (C=O), 1603, 1585, 1509, 1478, 1452, 1430 (C=C), 1266, 1154 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.27 т (3H, CH₃, ³J 7 Гц), 3.16 уш.с (1H, ОН), 4.02 к (2H, CH₂CH₃, ³J 7 Гц), 4.60 с (2H, CH₂ОН), 6.91 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.01 с (1H_{аром.}), 7.11 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.52 дд (2H_{аром.}, ³J 7.4 Гц), 7.62 дд (1H_{аром.}, ³J 7.4 Гц) 8.22 д (2H_{аром.}, ³J 7.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.75 (1C, CH₃), 64.50 (1C, CH₂), 64.67 (1C, CH₂), 112.37 (1CH_{аром.}), 118.97 (1CH_{аром.}), 122.68 (1CH_{аром.}), 128.58 (2CH_{аром.}), 130.24 (2CH_{аром.}), 133.51 (1CH_{аром.}), 129.50, 139.44, 140.19, 150.65 (4C_{четв.}), 165.14 (C=O). Масс-спектр: m/z 252 [M]⁺. Найдено, %: C 71.32; H 6.30. C₁₆H₁₆O₄. Вычислено, %: C 70.57; H 5.92. *M* 272.30.

4-Гидроксиметил-2-метоксифенил-2-хлорбензоат 47. Выход 98%, масло, d_{20}^{20} 1.3046, n_D^{20} 1.5915. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3390 (ОН), 3071, 3008 (=C-H), 2939, 2874 (C-H), 1750 (C=O), 1605, 1591, 1571, 1509, 1466, 1435, 1420 (C=C), 1244, 1151 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.94 уш.с (1H, ОН), 3.79 с (3H, CH₃), 4.60 с (2H, CH₂), 6.91 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.01 с (1H_{аром.}), 7.12 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.35 дд (1H_{аром.}, ³J 7.5 Гц), 7.48 м (2H_{аром.}), 8.08 д (1H_{аром.}, ³J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 55.95 (1C, CH₃), 64.67 (1C, CH₂), 111.10 (1CH_{аром.}), 118.94 (1CH_{аром.}), 122.66 (1CH_{аром.}), 126.77 (1CH_{аром.}), 131.28 (1CH_{аром.}), 132.13 (1CH_{аром.}), 133.22 (1CH_{аром.}), 129.09, 134.40, 138.76, 140.48, 151.15 (5C_{четв.}), 163.71 (C=O). Масс-спектр: m/z 292 [M]⁺. Найдено, %: C 61.90; H 4.31; Cl 11.65. C₁₅H₁₃ClO₄. Вычислено, %: C 61.55; H 4.48; Cl 12.11. *M* 292.71.

4-Гидроксиметил-2-метоксифенил-3-нитробензоат 48. Выход 75%, т. пл. 110-112°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3557 (ОН), 3102, 3091, 3021 (=C-H), 2914, 2866 (C-H), 1747 (C=O), 1606, 1508, 1469, 1461, 1421 (C=C), 1533, 1351 (NO₂), 1253, 1145 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.51 уш.с (1H, ОН), 3.80 с (3H, CH₃), 4.66 с (2H, CH₂), 6.94 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.05 с (1H_{аром.}), 7.11 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.71 дд (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 8.46 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 8.50 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 9.01 с (1H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 55.97 (1C, CH₃), 64.82 (1C, CH₂), 111.15 (1CH_{аром.}), 119.02 (1CH_{аром.}), 122.57 (1CH_{аром.}), 125.31 (1CH_{аром.}), 128.01 (1CH_{аром.}), 129.97 (1CH_{аром.}), 136.02 (1CH_{аром.}), 131.19, 138.69, 140.73, 148.39, 151.11 (5C_{четв.}), 162.94 (C=O).

Масс-спектр: m/z 303 $[M]^+$. Найдено, %: С 59.88; Н 4.57; N 4.18. $C_{15}H_{13}NO_6$. Вычислено, %: С 59.41; Н 4.32; N 4.62. M 303.27.

Функционально замещенные сложные эфиры и диэфиры 11-18, 27-34, 49-59. К 5 ммоль дигидроксидов **6-10** или 10 ммоль дигидроксисоединений **23-26, 42-48** и 10 ммоль сухого триэтиламина, растворенных в 50 мл сухого диэтилового эфира при перемешивании добавляли порциями 10 ммоль соответствующего хлорангидрида. 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 **11-18, 27-34, 49-59** сушили в вакууме над P_2O_5 .

4-Бензоилоксибензилбензоат 11. Выход 76%, т. пл. 80-81°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3058, 3034, 3006 ($=C-H$), 2960, 2882 ($C-H$), 1732, 1705 ($C=O$), 1600, 1583, 1508, 1491, 1450, 1420 ($C=C$), 1265, 1212 ($C-O-C$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.41 с (2H, CH_2), 7.44 м (10 $H_{аром.}$), 8.18 м (4 $H_{аром.}$). Масс-спектр: m/z 332 $[M]^+$. Найдено, %: С 76.14; Н 5.01. $C_{21}H_{16}O_4$. Вычислено, %: С 75.89; Н 4.85. M 332.35.

4-Бензоилокси-3-метоксибензилбензоат 12. Выход 72%, т. пл. 100-101°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3091, 3059, 3034, 3010 ($=C-H$), 2961, 2925, 2849 ($C-H$), 1743, 1707 ($C=O$), 1604, 1585, 1513, 1491, 1461, 1450, 1418 ($C=C$), 1268, 1252, 1158 ($C-O-C$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.85 с (3H, CH_3), 5.39 с (2H, CH_2), 7.15 м (3 $H_{аром.}$), 7.54 м (6 $H_{аром.}$), 8.17 м (4 $H_{аром.}$). Масс-спектр: m/z 362 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.36; Н 5.17. $C_{22}H_{18}O_5$. Вычислено, %: С 72.92; Н 5.01. M 362.38.

4-Бензоилокси-3-этоксibenзилбензоат 13. Выход 73%, т. пл. 70-71°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3089, 3069, 3033 ($=C-H$), 2990, 2973, 2931, 2892 ($C-H$), 1737, 1715 ($C=O$), 1602, 1585, 1511, 1479, 1452, 1428 ($C=C$), 1269, 1209, 1123 ($C-O-C$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.32 т (3H, CH_3 , 3J 7 Гц), 4.10 к (2H, CH_2CH_3 , 3J 7 Гц), 5.38 с (2H, CH_2), 7.17 м (3 $H_{аром.}$), 7.50 м (6 $H_{аром.}$), 8.16 м (4 $H_{аром.}$). Масс-спектр: m/z 376 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.72; Н 5.54. $C_{23}H_{20}O_5$. Вычислено, %: С 73.39; Н 5.36. M 376.13.

2-Бензоилокси-3-метоксибензилбензоат 14. Выход 81%, масло, d_{20}^{20} 1.2075, n_D^{20} 1.5945. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3091, 3063, 3033, 3008 ($=C-H$), 2960, 2939, 2841 ($C-H$), 1786, 1724 ($C=O$), 1599, 1586, 1482, 1452 ($C=C$), 1273, 1213, 1174 ($C-O-C$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.84 с (3H, CH_3), 5.38 с (2H, CH_2), 7.10 м (3 $H_{аром.}$), 7.55 м (6 $H_{аром.}$), 8.19 м (4 $H_{аром.}$). Масс-спектр: m/z 362 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.19; Н 5.28. $C_{22}H_{18}O_5$. Вычислено, %: С 72.92; Н 5.01. M 362.38.

3-Бензоилокси-4-метоксибензилбензоат 15. Выход 81%, масло, d_{20}^{20} 1.2435, n_D^{20} 1.5925. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3091, 3063, 3033, 3008 ($=C-H$), 2959, 2937,

2840 (C-H), 1739, 1718 (C=O), 1620, 1601, 1585, 1515, 1493, 1451 (C=C), 1263, 1221, 1127 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.84 с (3H, CH₃), 5.34 с (2H, CH₂), 7.02 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.31 м (2H_{аром.}), 7.51 м (6H_{аром.}), 8.18 м (4H_{аром.}). Масс-спектр: m/z 362 [M]⁺. Найдено, %: C 73.28; H 5.18. C₂₂H₁₈O₅. Вычислено, %: C 72.92; H 5.01. M 362.38.

4-(4,5-Дихлоризотиазол)-3-карбоксилоксибензил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат 16. Выход 66%, т. пл. 176-177°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3044 (=C-H), 2925, 2854 (C-H), 1748, 1729 (C=O), 1610, 1512, 1463, 1409 (C=C, C=N), 1225, 1209(C-O-C), 877, 840, 803 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.44 с (2H, CH₂), 7.29 д (2H_{аром.}, 3J 8.4 Гц), 7.56 д (2H_{аром.}, 3J 8.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 67.27 (1C, CH₂), 114.51 (1CH_{аром.}), 121.92 (2CH_{аром.}), 130.30 (2CH_{аром.}), 126.00, 126.54, 128.33, 133.36, 150.44, 150.91, 151.31, 153.49 (8C_{четв.}), 157.39, 159.00 (2C=O). Масс-спектр: m/z 479 [M]⁺. Найдено, %: C 37.58; H 1.43; Cl 29.02; N 5.26; S 12.90. C₁₅H₆Cl₄N₂O₄S₂. Вычислено, %: C 37.21; H 1.25; Cl 29.29; N 5.79; S 13.25. M 481.16.

4-(4,5-Дихлоризотиазол)-3-карбоксилокси-3-этоксibenзил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат 17. Выход 59%, т. пл. 107-108°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2976, 2932, 2882 (C-H), 1744, 1728 (C=O), 1606, 1517, 1463, 1401 (C=C, C=N), 1244, 1218, 1128 (C-O-C), 873, 830, 814 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.34 т (3H, CH₃, 3J 7 Гц), 4.10 к (2H, CH₂CH₃, 3J 7 Гц), 5.41 с (2H, CH₂), 7.10 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.13 с (1H_{аром.}), 7.19 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.80 (1C, CH₃), 64.74 (1C, CH₃CH₂O), 67.66 (1C, CH₂O), 114.09 (1CH_{аром.}), 121.24 (1CH_{аром.}), 122.87 (1CH_{аром.}), 125.94, 126.37, 134.41, 139.68, 150.53, 150.92, 151.02, 153.68, 154.10 (9C_{четв.}), 156.88, 159.00 (2C=O). Масс-спектр: m/z 526 [M]⁺. Найдено, %: C 39.08; H 2.04; Cl 26.31; N 4.87; S 11.76. C₁₇H₁₀Cl₄N₂O₅S₂. Вычислено, %: C 38.66; H 1.91; Cl 26.85; N 5.30; S 12.14. M 528.21.

3-(4,5-Дихлоризотиазол)-3-карбоксилокси-4-метоксибензил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат 18. Выход 59%, т. пл. 126-127°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3055, 3014 (=C-H), 2942, 2843 (C-H), 1748, 1728 (C=O), 1624, 1518, 1455, 1542, 1407 (C=C, C=N), 1228, 1184, 1118 (C-O-C), 860, 834, 813 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.83 с (3H, CH₃), 5.37 с (2H, CH₂), 7.01 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.34 с (1H_{аром.}), 7.40 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.21 (1C, CH₃), 67.24 (1C, CH₂), 112.63 (1CH_{аром.}), 123.60 (1CH_{аром.}), 128.62 (1CH_{аром.}), 125.92, 126.52, 127.59, 139.09, 150.78, 151.09, 151.45, 153.39, 154.11 (9C_{четв.}), 156.76, 158.99 (2C=O). Масс-спектр: m/z 512 [M]⁺. Найдено, %: C 37.11; H 1.12; Cl 26.99; N 5.05; S 12.09.

$C_{16}H_8Cl_4N_2O_5S_2$. Вычислено, %: C 37.37; H 1.57; Cl 27.58; N 5.45; S 12.47. *M* 514.19.

4-Бензилокси-3-метоксибензилбензоат 27. Выход 75%, т. пл. 70-71°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3063, 3033, 3007 (=C-H), 2956, 2937, 2877 (C-H), 1716 (C=O), 1601, 1593, 1515, 1463, 1452, 1421 (C=C), 1267, 1235, 1141 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.93 с (3H, CH_3), 5.18 с (2H, $PhCH_2O$), 5.32 с (2H, CH_2O), 6.95 м (2H_{аром.}), 7.03 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.42 м (8H_{аром.}), 8.10 м (2H_{аром.}). Масс-спектр: m/z 348 $[M]^+$. Найдено, %: C 76.10; H 6.03. $C_{22}H_{20}O_4$. Вычислено, %: C 75.84; H 5.79. *M* 348.39.

4-Бензилокси-3-метоксибензил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат 28. Выход 87%, т. пл. 114-115°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3147, 3132, 3068, 3034 (=C-H), 2980, 2925, 2877, 2853 (C-H), 1730 (C=O), 1610, 1591, 1572, 1519, 1470, 1447, 1422 (C=C, C=N), 1252, 1229, 1131 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.92 с (3H, CH_3), 5.17 с (2H, $PhCH_2O$), 5.36 с (2H, CH_2O), 6.88 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 6.91 с (1H_{изокс.}), 6.98 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.03 с (1H_{аром.}), 7.30 дд (1H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.37 дд (2H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.43 д (2H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.48 м (3H_{аром.}), 7.79 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.19 (1C, CH_3), 67.99 (1C, CH_2), 71.07 (1C, CH_2), 100.12 (1CH_{изокс.}), 112.81 (1CH_{аром.}), 113.83 (1CH_{аром.}), 121.92 (1CH_{аром.}), 126.05 (2CH_{аром.}), 127.34 (2CH_{аром.}), 128.03 (1CH_{аром.}), 128.72 (2CH_{аром.}), 129.28 (2CH_{аром.}), 130.97 (1CH_{аром.}), 127.34, 127.96, 137.05, 148.70, 149.80, 156.94, 160.06 (7C_{четв.}), 171.89 (C=O). Масс-спектр: m/z 415 $[M]^+$. Найдено, %: C 72.55; H 5.28; N 3.72. $C_{25}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: C 72.28; H 5.10; N 3.37. *M* 415.44.

4-Бензилокси-3-метоксибензил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат 29. Выход 86%, т. пл. 117-118°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3132, 3096, 3032 (=C-H), 2958, 2938, 2921, 2876 (C-H), 1727 (C=O), 1609, 1590, 1516, 1465, 1447, 1417 (C=C, C=N), 1256, 1234, 1138 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.40 с (3H, CH_3), 3.92 с (3H, OCH_3), 5.17 с (2H, $PhCH_2O$), 5.35 с (2H, CH_2O), 6.86 с (1H_{изокс.}), 6.87 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 6.97 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.03 с (1H_{аром.}), 7.27 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.31 дд (1H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.37 дд (2H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.43 д (2H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.68 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.67 (1C, CH_3), 56.19 (1C, OCH_3), 67.94 (1C, CH_2), 71.07 (1C, CH_2), 99.52 (1CH_{изокс.}), 112.80 (1CH_{аром.}), 113.83 (1CH_{аром.}), 121.91 (1CH_{аром.}), 125.99 (2CH_{аром.}), 127.34 (2CH_{аром.}), 128.02 (1CH_{аром.}), 128.72 (2CH_{аром.}), 129.95 (2CH_{аром.}), 124.02, 127.36, 137.07, 141.39, 148.68, 149.80, 156.89, 160.14 (8C_{четв.}), 172.09 (C=O). Масс-спектр: m/z 429 $[M]^+$. Найдено, %: C 73.08; H 5.67; N 2.86. $C_{26}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: C 72.71; H 5.40; N 3.26. *M* 429.46.

4-Бензилокси-3-этоксibenзил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат 30.

Выход 83%, т. пл. 87-88°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3066, 3032 ($=\text{C}-\text{H}$), 2980, 2923, 2877, 2854 ($\text{C}-\text{H}$), 1724 ($\text{C}=\text{O}$), 1608, 1592, 1517, 1454, 1434, 1416 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1265, 1232, 1143 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 857, 807 ($\text{C}-\text{Cl}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.47 т (3H, CH_3 , 3J 7 Гц), 4.13 к (2H, CH_2CH_3 , 3J 7 Гц), 5.15 с (2H, PhCH_2O), 5.34 с (2H, CH_2O), 6.88 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 6.97 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.04 с (1H_{аром.}), 7.29 дд (1H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.36 дд (2H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.43 д (2H_{аром.}, 3J 7.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.00 (1C, CH_3), 64.71 (1C, OCH_2CH_3), 68.16 (1C, CH_2), 71.21 (1C, CH_2), 114.51 (1CH_{аром.}), 114.70 (1CH_{аром.}), 121.93 (1CH_{аром.}), 127.20 (2CH_{аром.}), 127.86 (1CH_{аром.}), 128.58 (2CH_{аром.}), 125.76, 128.01, 137.27, 149.02, 149.28, 150.66, 154.32 (7C_{четв.}), 159.06 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 437 $[M]^+$. Найдено, %: C 55.14; H 4.10; Cl 16.16; N 2.84; S 6.97. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 54.80; H 3.91; Cl 16.18; N 3.20; S 7.32. M 438.32.

3-Бензилокси-4-метоксibenзил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат 31.

Выход 86%, т. пл. 140-141°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3145, 3130, 3037 ($=\text{C}-\text{H}$), 2957, 2941, 2841 ($\text{C}-\text{H}$), 1727 ($\text{C}=\text{O}$), 1609, 1589, 1571, 1521, 1439, 1426 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1255, 1237, 1135 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.89 с (3H, CH_3), 5.17 с (2H, PhCH_2O), 5.33 с (2H, CH_2O), 6.88 с (1H_{изокс.}), 6.89 д (1H_{аром.}, 3J 8.6 Гц), 7.06 м (2H_{аром.}), 7.27 дд (1H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.35 дд (2H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.47 м (5H_{аром.}), 7.79 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.14 (1C, CH_3), 67.86 (1C, CH_2), 71.10 (1C, CH_2), 100.09 (1CH_{изокс.}), 111.68 (1CH_{аром.}), 114.83 (1CH_{аром.}), 122.46 (1CH_{аром.}), 126.02 (2CH_{аром.}), 127.54 (2CH_{аром.}), 127.99 (1CH_{аром.}), 128.65 (2CH_{аром.}), 129.26 (2CH_{аром.}), 130.94 (1CH_{аром.}), 126.68, 127.38, 136.95, 148.28, 150.21, 156.89, 159.98 (7C_{четв.}), 171.82 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 415 $[M]^+$. Найдено, %: C 72.24; H 5.26; N 2.94. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 72.28; H 5.10; N 3.37. M 415.14.

3-Бензилокси-4-метоксibenзил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат 32.

Выход 85%, т. пл. 95-96°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3066, 3041, 3004 ($=\text{C}-\text{H}$), 2964, 2940, 2883, 2846 ($\text{C}-\text{H}$), 1722 ($\text{C}=\text{O}$), 1604, 1591, 1519, 1455, 1426, 1405 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1254, 1207, 1136 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 851, 813 ($\text{C}-\text{Cl}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.87 с (3H, CH_3), 5.15 с (2H, PhCH_2O), 5.31 с (2H, CH_2O), 6.87 д (1H_{аром.}, 3J 8.6 Гц), 7.05 м (2H_{аром.}), 7.28 дд (1H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.34 дд (2H_{аром.}, 3J 7.4 Гц), 7.43 д (2H_{аром.}, 3J 7.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.04 (1C, CH_3), 67.98 (1C, CH_2), 70.99 (1C, CH_2), 114.64 (1CH_{аром.}), 114.73 (1CH_{аром.}), 122.38 (1CH_{аром.}), 127.39 (2CH_{аром.}), 127.88 (1CH_{аром.}), 128.54 (2CH_{аром.}), 125.70, 127.23, 136.88, 148.21, 150.12, 150.55, 154.20 (7C_{четв.}), 158.93 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр: m/z 423 $[M]^+$. Найдено, %: C 54.21; H 3.79; Cl

16.24; N 2.91; S 7.08. $C_{19}H_{15}Cl_2NO_4S$. Вычислено, %: C 53.78; H 3.56; Cl 16.71; N 3.30; S 7.56. *M* 424.30.

Бензо[*d*][1,3]диоксол-5-илметил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат 33.

Выход 88%, т. пл. 120-121°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3149, 3133, 3066 (=C-H), 2969, 2921, 2902, 2854 (C-H), 1725 (C=O), 1613, 1593, 1578, 1504, 1489, 1443 (C=C, C=N), 1246, 1235, 1135 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.32 с (2H, CH_2), 5.96 с (2H, OCH_2O), 6.80 д (1H_{аром.}, 3J 7.8 Гц), 6.91 с (1H_{изокс.}), 6.95 м (2H_{аром.}), 7.46 м (3H_{аром.}), 7.78 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 67.83 (1C, CH_2), 100.07 (1C_{изокс.}), 101.37 (1C, OCH_2O), 108.43 (1CH_{аром.}), 109.53 (1CH_{аром.}), 123.02 (1CH_{аром.}), 126.02 (2CH_{аром.}), 129.24 (2CH_{аром.}), 130.93 (1CH_{аром.}), 126.67, 128.67, 148.00, 148.11, 156.86, 159.95 (6C_{четв.}), 171.86 (C=O). Масс-спектр: m/z 323 $[M]^+$. Найдено, %: C 67.05; H 4.77; N 3.91. $C_{18}H_{13}NO_5$. Вычислено, %: C 66.87; H 4.05; N 4.33. *M* 323.30.

Бензо[*d*][1,3]диоксол-5-илметил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат 34.

Выход 90%, т. пл. 99-100°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3082 (=C-H), 2918, 2853 (C-H), 1730 (C=O), 1613, 1503, 1451, 1418 (C=C, C=N), 1251, 1236 (C-O-C), 862, 808 (C-Cl). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.30 с (2H, CH_2), 5.93 с (2H, OCH_2O), 6.89 д (1H_{аром.}, 3J 7.8 Гц), 6.93 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 68.02 (1C, CH_2), 101.33 (1C, OCH_2O), 108.39 (1CH_{аром.}), 109.51 (1CH_{аром.}), 123.03 (1CH_{аром.}), 125.80, 128.54, 147.96, 148.08, 150.64, 154.20 (6C_{четв.}), 158.95 (C=O). Масс-спектр: m/z 359 $[M]^+$. Найдено, %: C 43.68; H 2.12; Cl 19.15; N 3.45; S 8.43. $C_{13}H_7Cl_2NO_4S$. Вычислено, %: C 43.35; H 1.96; Cl 19.69; N 3.89; S 8.90. *M* 360.17.

3-Метокси-4-пропионилоксибензил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат

49. Выход 79%, т. пл. 142-143°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3147, 3131, 3077, 3034 (=C-H), 2979, 2937, 2925, 2850 (C-H), 1760, 1732 (C=O), 1607, 1593, 1574, 1510, 1451, 1420 (C=C, C=N), 1253, 1140, 1126 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.27 т (3H, CH_3 , 3J 7.5 Гц), 2.62 к (2H, CH_2CH_3 , 3J 7.5 Гц), 3.84 с (3H, OCH_3), 5.40 с (2H, CH_2O), 6.93 с (1H_{изокс.}), 7.04 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.07 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.08 с (1H_{аром.}), 7.48 м (3H_{аром.}), 7.80 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 9.29 (1C, CH_3), 27.49 (1C, $CH_2C(O)$), 56.11 (1C, OCH_3), 67.53 (1C, CH_2), 100.13 (1C_{изокс.}), 113.03 (1CH_{аром.}), 121.37 (1CH_{аром.}), 123.13 (1CH_{аром.}), 126.07 (2CH_{аром.}), 129.29 (2CH_{аром.}), 130.99 (1CH_{аром.}), 126.68, 133.69, 140.28, 151.41, 156.81, 159.95 (6C_{четв.}), 171.98, 172.60 (2C=O). Масс-спектр: m/z 381 $[M]^+$. Найдено, %: C 66.45; H 5.38; N 3.32. $C_{21}H_{19}NO_6$. Вычислено, %: C 66.13; H 5.02; N 3.67. *M* 381.38.

4-(3-Метилбутаноилокси)-3-этоксibenзил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат 50. Выход 85%, т. пл. 79-80°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3145, 3131, 3064, 3039 (=C-H), 2964, 2932, 2870 (C-H), 1756, 1732 (C=O), 1607, 1592, 1573, 1509, 1447, 1428 (C=C, C=N), 1253, 1140, 1122 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.08 д (6H, 2CH_3 , 3J 6.7 Гц), 1.38 т (3H, CH_2CH_3 , 3J 7 Гц), 2.26 септ (1H, CH, 3J 6.7 Гц), 2.45 д (2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, 3J 7.1 Гц), 4.07 к (2H, CH_2CH_3 , 3J 7 Гц), 5.39 с (2H, CH_2O), 6.92 с (1H_{изокс.}), 7.04 м (2H_{аром.}), 7.07 с (1H_{аром.}), 7.48 м (3H_{аром.}), 7.80 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.82 (1C, CH_3), 22.57 (2C, 2CH_3), 26.03 (1C, CH), 43.20 (1C, CH_2), 64.47 (1C, CH_2), 67.55 (1C, CH_2), 100.10 (1CH_{изокс.}), 113.84 (1CH_{аром.}), 121.18 (1CH_{аром.}), 123.12 (1CH_{аром.}), 126.04 (2CH_{аром.}), 129.26 (2CH_{аром.}), 130.96 (1CH_{аром.}), 126.66, 133.61, 140.31, 150.83, 156.80, 159.92 (6C_{четв.}), 171.08, 171.94 (2C=O). Масс-спектр: m/z 423 $[M]^+$. Найдено, %: C 68.43; H 6.20; N 2.86. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 68.07; H 5.95; N 3.31. M 423.46.

3-Метокси-4-тридеканоиоксибензилбензоат 51. Выход 76%, т. пл. 34-35°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3058, 3021 (=C-H), 2951, 2919, 2850 (C-H), 1750, 1724 (C=O), 1608, 1515, 1466, 1453, 1423 (C=C, C=N), 1276, 1151, 1122 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.90 м (3H, CH_3), 1.29 м (18H, $(\text{CH}_2)_9$), 1.71 м (2H, CH_2), 2.60 м (2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.85 с (3H, OCH_3), 5.35 с (2H, CH_2O), 7.05 м (3H_{аром.}), 7.51 м (3H_{аром.}), 8.10 м (2H_{аром.}). Масс-спектр: m/z 454 $[M]^+$. Найдено, %: C 74.32; H 9.02. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 73.98; H 8.43. M 454.60.

3-Метокси-4-тридеканоиоксибензил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат 52. Выход 80%, т. пл. 78-79°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3147, 3132, 3066 (=C-H), 2955, 2920, 2851 (C-H), 1763, 1730 (C=O), 1608, 1510, 1468, 1446, 1419 (C=C, C=N), 1252, 1140, 1124 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.88 т (3H, CH_3 , 3J 7 Гц), 1.26 м (16H, $(\text{CH}_2)_8$), 1.42 п (2H, CH_2 , 3J 7 Гц), 1.76 п (2H, CH_2 , 3J 7.5 Гц), 2.58 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, 3J 7.5 Гц), 3.84 с (3H, OCH_3), 5.40 с (2H, CH_2O), 6.93 с (1H_{изокс.}), 7.04 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.06 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.08 с (1H_{аром.}), 7.48 м (3H_{аром.}), 7.80 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.27 (1C, CH_3), 22.83 (1C, CH_2), 25.16 (1C, CH_2), 29.20 (1C, CH_2), 29.42 (1C, CH_2), 29.50 (1C, CH_2), 29.65 (1C, CH_2), 29.76 (1C, CH_2), 29.78 (1C, CH_2), 29.80 (1C, CH_2), 32.06 (1C, CH_2), 34.17 (1C, CH_2), 56.06 (1C, OCH_3), 67.53 (1C, CH_2O), 100.12 (1CH_{изокс.}), 113.02 (1CH_{аром.}), 121.37 (1CH_{аром.}), 123.15 (1CH_{аром.}), 126.07 (2CH_{аром.}), 129.29 (2CH_{аром.}), 130.99 (1CH_{аром.}), 126.69, 133.69, 140.28, 151.41, 156.82, 159.95 (6C_{четв.}), 171.93, 171.97 (2C=O). Масс-спектр: m/z 521 $[M]^+$. Найдено, %: C 71.78; H 7.74; N 2.31. $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 71.38; H 7.54; N 2.69. M 521.64.

3-Метокси-4-тридеcanoилоксибензил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат 53. Выход 89%, т. пл. 85-86°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3138, 3066, 3013 ($=\text{C-H}$), 2951, 2925, 2852 (C-H), 1764, 1727 (C=O), 1609, 1510, 1470, 1444, 1422 (C=C , C=N), 1247, 1139, 1125 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.88 т (3H, CH_3CH_2 , 3J 7 Гц), 1.26 м (16H, $(\text{CH}_2)_8$), 1.42 п (2H, CH_2 , 3J 7 Гц), 1.76 п (2H, CH_2 , 3J 7.5 Гц), 2.38 т (3H, CH_3), 2.57 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$, 3J 7.5 Гц), 3.83 с (3H, OCH_3), 5.38 с (2H, CH_2O), 6.86 с ($1\text{H}_{\text{изокс.}}$), 7.03 д ($1\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.06 д ($1\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.08 с ($1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.26 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.67 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.21 (1C, CH_3CH_2), 21.58 (1C, CH_3), 22.78 (1C, CH_2), 25.10 (1C, CH_2), 29.13 (1C, CH_2), 29.37 (1C, CH_2), 29.44 (1C, CH_2), 29.60 (1C, CH_2), 29.70 (1C, CH_2), 29.73 (1C, CH_2), 29.75 (1C, CH_2), 32.00 (1C, CH_2), 34.09 (1C, CH_2), 55.97 (1C, OCH_3), 67.39 (1C, CH_2O), 99.46 ($1\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 112.93 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 121.26 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 123.06 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 125.92 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 129.88 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 123.93, 133.69, 140.20, 141.32, 151.34, 156.69, 159.94 ($7\text{C}_{\text{четв.}}$), 171.83, 172.08 (2C=O). Масс-спектр: m/z 535 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 72.13; H 7.66; N 2.28. $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 71.75; H 7.71; N 2.61. M 535.67.

3-Метокси-4-тридеcanoилоксибензил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат 54. Выход 80%, т. пл. 59-60°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3082, 3059, 3017 ($=\text{C-H}$), 2952, 2920, 2850 (C-H), 1761, 1723 (C=O), 1610, 1517, 1466, 1408 (C=C , C=N), 1224, 1136, 1119 (C-O-C), 872, 831 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.87 т (3H, CH_3 , 3J 7.5 Гц), 1.26 м (16H, $(\text{CH}_2)_8$), 1.41 п (2H, CH_2 , 3J 7.5 Гц), 1.75 п (2H, CH_2 , 3J 7.5 Гц), 2.56 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$, 3J 7.5 Гц), 3.82 с (3H, OCH_3), 5.39 с (2H, CH_2O), 7.02 д ($1\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.05 д ($1\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.08 с ($1\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.25 (1C, CH_3), 22.81 (1C, CH_2), 25.13 (1C, CH_2), 29.16 (1C, CH_2), 29.40 (1C, CH_2), 29.47 (1C, CH_2), 29.62 (1C, CH_2), 29.73 (1C, CH_2), 29.76 (1C, CH_2), 29.77 (1C, CH_2), 32.03 (1C, CH_2), 34.13 (1C, CH_2), 56.01 (1C, OCH_3), 67.70 (1C, CH_2O), 112.95 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 121.30 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 123.13 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 125.86, 133.58, 140.24, 150.80, 151.38, 154.12 ($6\text{C}_{\text{четв.}}$), 158.95, 171.84 (2C=O). Масс-спектр: m/z 529 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 56.93; H 6.48; Cl 12.76; N 2.21; S 5.73. $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{NO}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 56.60; H 6.27; Cl 13.37; N 2.64; S 6.04. M 530.50.

4-Бензоилокси-3-метоксибензил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат 55. Выход 55%, т. пл. 96-97°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3056, 3020 ($=\text{C-H}$), 2964, 2938, 2852 (C-H), 1743, 1727 (C=O), 1606, 1511, 1450, 1419 (C=C , C=N), 1222, 1201, 1158 (C-O-C), 870, 845 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.83 с (3H, CH_3), 5.43 с (2H, CH_2), 7.12 д ($1\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.14 с ($1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.17 д ($1\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.50 дд ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 7.5 Гц), 7.62 дд ($1\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 7.5 Гц), 8.21 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, 3J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ ,

м.д.: 56.10 (1C, CH₃), 67.71 (1C, CH₂), 113.05 (1CH_{аром.}), 121.33 (1CH_{аром.}), 123.24 (1CH_{аром.}), 128.64 (2CH_{аром.}), 130.41 (2CH_{аром.}), 133.66 (1CH_{аром.}), 125.85, 129.32, 139.28, 140.33, 150.83, 151.55, 154.09 (7C_{четв.}), 158.97, 164.93 (2C=O). Масс-спектр: m/z 437 [M]⁺. Найдено, %: C 52.69; H 2.64; Cl 15.88; N 2.97; S 7.03. C₁₉H₁₃Cl₂NO₅S. Вычислено, %: C 52.07; H 2.99; Cl 16.18; N 3.20; S 7.32. *M* 438.28.

4-Бензоилокси-3-этоксibenзил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат 56.

Выход 61%, т. пл. 93-94°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3060, 3043 (=C-H), 2988, 2936, 2894 (C-H), 1732 (2C=O), 1608, 1512, 1480, 1447, 1432 (C=C, C=N), 1233, 1208, 1164 (C-O-C), 864, 835 (C-Cl). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.29 т (3H, CH₃, ³J 7 Гц), 4.06 к (2H, CH₂CH₃, ³J 7 Гц), 5.41 с (2H, CH₂), 7.10 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.13 с (1H_{аром.}), 7.17 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.48 дд (2H_{аром.}, ³J 7.5 Гц), 7.60 дд (1H_{аром.}, ³J 7.5 Гц) 8.20 д (2H_{аром.}, ³J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.70 (1C, CH₃), 64.57 (1C, OCH₂CH₃), 67.53 (1C, CH₂), 114.14 (1CH_{аром.}), 121.17 (1CH_{аром.}), 123.10 (1CH_{аром.}), 128.52 (2CH_{аром.}), 130.21 (2CH_{аром.}), 133.46 (1CH_{аром.}), 125.72, 129.41, 133.58, 140.61, 150.68, 150.81, 154.03 (7C_{четв.}), 158.85, 164.64 (2C=O). Масс-спектр: m/z 451 [M]⁺. Найдено, %: C 53.64; H 3.65; Cl 15.07; N 2.77; S 6.49. C₂₀H₁₅Cl₂NO₅S. Вычислено, %: C 53.11; H 3.34; Cl 15.68; N 3.10; S 7.09. *M* 452.31.

3-Метокси-4-(2-хлорбензоилокси)бензил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат 57. Выход 83%, т. пл. 122-123°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3166, 3069, 3016 (=C-H), 2922, 2853 (C-H), 1749, 1726 (C=O), 1610, 1591, 1574, 1515, 1468, 1452, 1421 (C=C, C=N), 1244, 1160, 1128 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.87 с (3H, CH₃), 5.44 с (2H, CH₂), 6.94 с (1H_{изокс.}), 7.12 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.14 с (1H_{аром.}), 7.21 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.38 дд (1H_{аром.}, ³J 7.5 Гц), 7.48 м (3H_{аром.}), 7.51 дд (2H_{аром.}, ³J 7.5 Гц), 8.11 м (2H_{аром.}), 8.10 д (1H_{аром.}, ³J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 56.20 (1C, OCH₃), 67.53 (1C, CH₂), 100.14 (1CH_{изокс.}), 113.14 (1CH_{аром.}), 121.42 (1CH_{аром.}), 123.20 (1CH_{аром.}), 126.09 (2CH_{аром.}), 126.83 (1CH_{аром.}), 129.30 (2CH_{аром.}), 131.01 (1CH_{аром.}), 131.43 (1CH_{аром.}), 132.28 (1CH_{аром.}), 133.32 (1CH_{аром.}), 126.69, 129.13, 134.12, 134.67, 140.09, 151.48, 156.82, 159.96 (8C_{четв.}), 163.44, 172.01 (2C=O). Масс-спектр: m/z 463 [M]⁺. Найдено, %: C 65.10; H 4.14; Cl 7.28; N 2.76. C₂₅H₁₈ClNO₆. Вычислено, %: C 64.73; H 3.91; Cl 7.64; N 3.02. *M* 463.87.

4-Бензоилоксиметил-2-метоксифенил-3-нитробензоат 58. Выход 80%, т. пл. 123-124°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3089, 368, 3017 (=C-H), 2967, 2948, 2856 (C-H), 1742, 1710 (C=O), 1610, 1585, 1512, 1472, 1453, 1440, 1426 (C=C), 1531, 1348 (NO₂), 1254, 1157, 1111 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.86 с (3H, CH₃), 5.39 с (2H, CH₂), 7.16 м (3H_{аром.}), 7.54 м (3H_{аром.}), 7.78 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 8.10 м (2H_{аром.}),

8.50 м (2H_{аром.}), 9.06 с (1H_{аром.}). Масс-спектр: m/z 407 [M]⁺. Найдено, %: С 65.23; Н 4.22; N 2.99. C₂₂H₁₇NO₇. Вычислено, %: С 64.86; Н 4.21; N 3.44. M 407.37.

3-Метокси-4-(3-нитробензоилокси)бензил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат 59. Выход 88%, т. пл. 149-150°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3138, 3111, 3079 (=C-H), 2940, 2919, 2852 (C-H), 1755, 1732 (C=O), 1615, 1508, 1468, 1444, 1418 (C=C, C=N), 1540, 1350 (NO₂), 1256, 1240, 1164 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.41 с (3H, CH₃), 3.85 с (3H, CH₃), 5.44 с (2H, CH₂), 6.89 с (1H_{изокс.}), 7.12 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.14 с (1H_{аром.}), 7.15 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.19 д (2H_{аром.}, ³J 8.1 Гц), 7.70 д (2H_{аром.}, ³J 8.1 Гц), 7.73 дд (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 8.49 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 8.53 д (1H_{аром.}, ³J 8 Гц), 9.04 с (1H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.70 (1C, CH₃), 56.16 (1C, OCH₃), 67.40 (1C, CH₂), 99.56 (1CH_{изокс.}), 113.12 (1CH_{аром.}), 121.41 (1CH_{аром.}), 123.00 (1CH_{аром.}), 125.46 (1CH_{аром.}), 126.04 (2CH_{аром.}), 128.11 (1CH_{аром.}), 129.99 (3CH_{аром.}), 136.10 (1CH_{аром.}), 123.99, 131.21, 134.51, 139.84, 141.50, 148.51, 151.32, 156.74, 160.07 (9C_{четв.}), 162.73, 172.26 (2C=O). Масс-спектр: m/z 488 [M]⁺. Найдено, %: С 64.25; Н 4.49; N 5.18. C₂₆H₂₀N₂O₈. Вычислено, %: С 63.93; Н 4.13; N 5.74. M 488.45. Рис. 45.

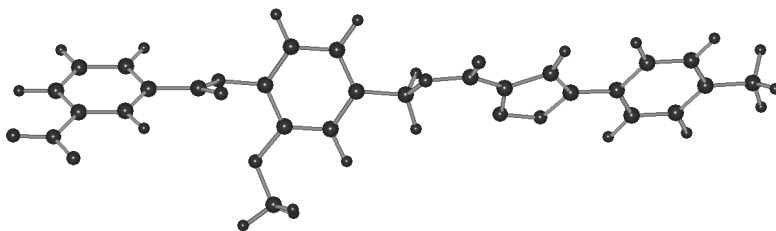


Рис. 45. МПДП ПМЗ модель соединения **59**,
теплота образования $H_f = -84.7$ кКал/моль; дипольный момент $D = 9.9$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 7.4. изложены в работе [442].

7.5. Синтез функционально замещенных гидроксипроизводных изоксазолов и изотиазолов

В ряду изоксазолов и изотиазолов найдено большое число соединений, обладающих высокой биологической активностью. Изоксазольный гетероцикл входит в состав молекул различных фармацевтических субстанций, в частности, *сульфаметоксазола*, *сульфизоксазола* (антибактериальные средства), *эдонентана* (препарат для лечения гипертонии и сердечно-сосудистых заболеваний), *изокарбоксазида* (антидепрессант), *лефлюномида* (средство для лечения ревматоидных артритов), *валдекоксиба* (противовоспалительное средство) [443-446]. Некоторые производные изоксазола обладают противоопухолевым действием [418, 447, 448].

В свою очередь, в ряду изотиазолов также выявлены соединения с высокой цитостатической активностью [449]. В частности, один из представителей (3-арил-4-карбоксамидоизотиазол-3-ил)карбамидов является эффективным ингибитором тирозинкиназы и проходит исследования в США в качестве перспективного противоопухолевого агента CP-547,632 [450].

Был осуществлен синтез серии функционально замещенных изотиазолилмочевин и их изоксазольных гетероаналогов (изостеров агента CP-547,632), некоторые из которых по данным биотестирования в Институте физиологии НАН Беларуси, проявили цитотоксический эффект, а также способность усиливать действие известных противоопухолевых средств, в частности, цисплатина и карбоплатина, что позволяет снизить терапевтическую дозу этих токсичных препаратов [451].

Однако остается проблема повышения водорастворимости и туморотропности производных изотиазола и изоксазола, одним из решений которой является избирательная и целенаправленная функционализация их молекул.

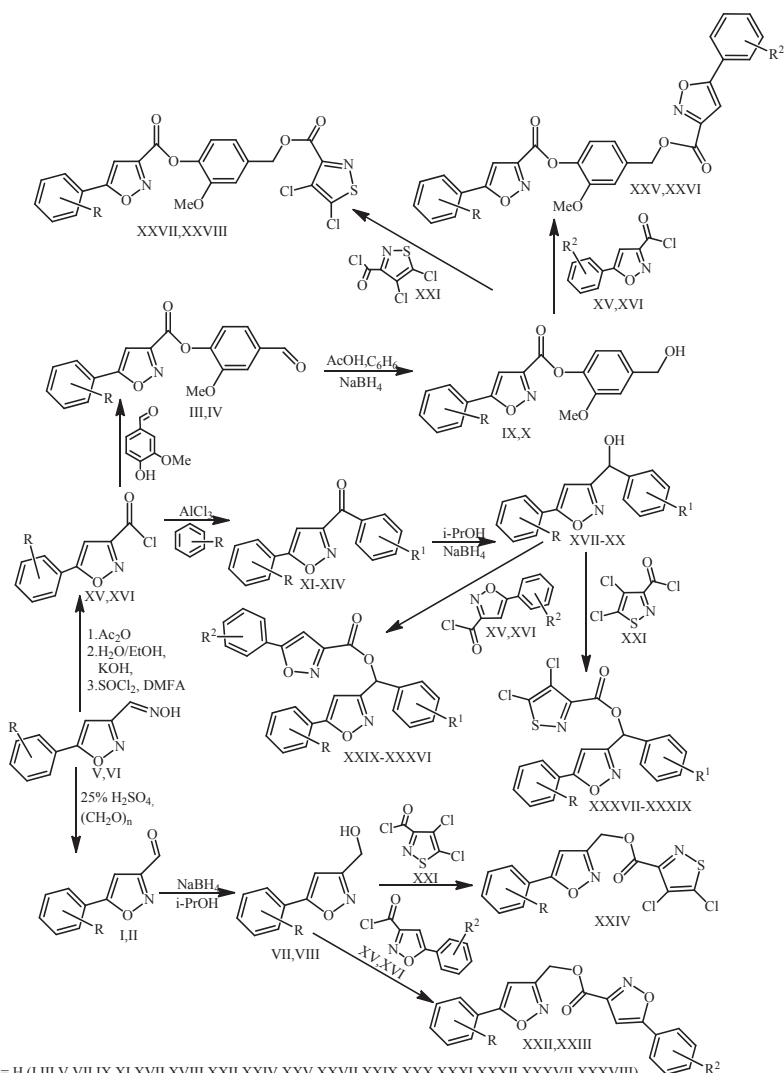
В работе [452] представлены методы синтеза функционально замещенных изоксазолов и изотиазолов, содержащих гидроксигруппу, увеличивающую гидрофильность соединений, а также получение их ацилированных производных с несколькими 1,2-азольными фрагментами в одной молекуле. Получены производные 5-фенил(*n*-толил)изоксазола и 4,5-дихлоризотиазола как с первичной, так и со вторичной гидроксигруппой восстановлением различных 1,2-азольных субстратов с использованием различных восстановителей.

Для синтеза функционально замещенных 5-фенил(*n*-толил)изоксазолов с первичной гидроксигруппой были выбраны 5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбальдегиды (I, II) и ванилиновые эфиры 5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновых кислот (III, IV), легко получаемые на основе доступных 5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбальдегидоксимов (V, VI) [434, 453]. При этом был оптимизирован ранее описанный метод синтеза изоксазолилальдегидов (I, II), заключающийся в гидролизе оксимов (V, VI) 70%-ной серной кислотой [453]. Экспериментально было установлено, что проведение гидролиза 25%-ной H_2SO_4 в присутствии параформа позволяет повысить выход целевых альдегидов (I, II) с 52-54% до 84-88%.

Восстановление альдегидной группы соединений (I, II) осуществляли действием боргидрида натрия в пропан-2-оле. При этом с выходом 75% были получены соответствующие первичные спирты – [5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-ил]метанолы (VII, VIII).

Для восстановления альдегидного фрагмента ванилиновых эфиров (III, IV) такой подход оказался непригоден, т.к. происходил гидролиз сложноэфирной группы с образованием натриевых солей 5-арилизоксазолкарбоновых кислот и ванилинового спирта. Селективно восстановить альдегидный фрагмент сложных эфиров (III, IV) удалось лишь с использованием системы $AcOH-NaBH_4$, в которой *in situ* генерируется триацетоксиборгидрид натрия $Na[BH(OAc)_3]$ – мягкий восстановитель. В результате реакции с выходами 83-87% образовывались соответствующие (4-гидроксиметил-2-метоксифенил)-5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилаты (IX, X).

Синтез производных изоксазола со вторичной гидроксигруппой был осуществлен восстановлением [5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-ил]фенил(*n*-толил)кетонов (XI-XIV), которые были специально получены ацилированием бензола и толуола соответствующими хлорангидридами 5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновых кислот (XV, XVI) в условиях реакции Фриделя-Крафтса с использованием хлорида алюминия в качестве катализатора. Ранее был описан препаративный синтез хлорангидридов (XV, XVI) путем кипячения соответствующих 5-арилизоксазол-3-карбоновых кислот (XVa, XVIa) с 5-кратным мольным избытком тионилхлорида [434].



R = H (I, III, V, VII, IX, XI, XVII, XVIII, XXII, XXIV, XXV, XXVII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXVII, XXXVIII),
 4-Me (II, IV, VI, VIII, X, XIII, XIV, XIX, XX, XXIII, XXVI, XXVIII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXIX);
 R¹ = H (XI, XIII, XVII, XIX, XXIX, XXX, XXXIII, XXXIV, XXXVII, XXXIX),
 4-Me (XII, XIV, XVIII, XX, XXII, XXXI, XXXII, XXXV, XXXVI, XXXVIII);
 R² = H (XV, XXV, XXIX, XXXI, XXXIII, XXXV), 4-Me (XVI, XXVI, XXXI, XXX, XXXII, XXXIV, XXXVI)

Была оптимизирована методика синтеза и установлено, что добавка каталитических количеств диметилформамида в реакционную смесь позволяет сократить время реакции с 4 до 3 ч, снизить избыток SOCl₂ с 5-кратного до 20%-ного с сохранением высоких выходов (98%) целевых хлорангидридов (XV, XVI).

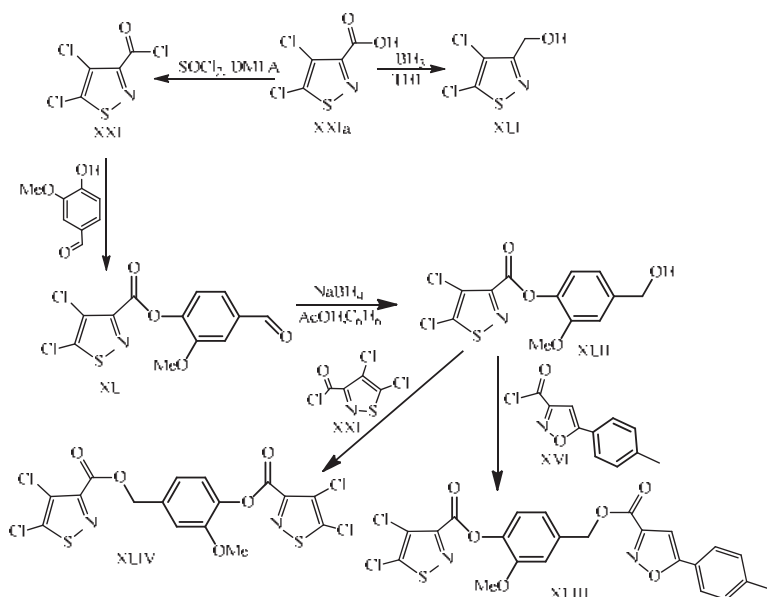
Восстановление кетонов, как и 5-арилизоксазолкарбальдегидов (I, II), проводили действием NaBH_4 в пропан-2-оле, время реакции 4 ч, выходы соответствующих арил(5-арилизоксазол-3-ил)метанолов (XVII-XX) – 77-99%. Триацетоксиборгидрид натрия в данном случае, как и в случае альдегидов (I, II), оказался непригоден, т.к. при его использовании процесс протекал медленно, конверсия кетонов была неполной, и выходы целевых спиртов были существенно ниже.

Ацилированием полученных гидроксипроизводных функционально замещенных 5-арилизоксазолов (VII-X, XVII-XX) хлорангидридами 5-арилизоксазол-3-илкарбоновых кислот (XV,XVI) и хлорангидридом 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (XXI) была получена серия сложных эфиров (XXII-XXXIX), содержащих два 1,2-азольных фрагмента в одной молекуле, в том числе разной природы (XXIV, XXVII, XXVIII, XXXVII-XXXIX).

Синтез функциональных производных изотиазола, содержащих вторичную гидроксигруппу, был описан ранее. Функционально замещенные изотиазолы с первичной гидроксильной группой были получены восстановлением карбоксильного фрагмента 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (XXIa), а также альдегидной группы ванилинового эфира этой кислоты (XL).

Восстановление дихлоризотиазолкарбоновой кислоты (XXIa) осуществляли действием BH_3 в растворе тетрагидрофурана в атмосфере аргона. Реакция селективно протекала по карбоксильной группе, без участия атомов хлора, выход первичного спирта – (4,5-дихлоризотиазол-3-ил)метанола (XLI) составлял 71%.

Ванилиновый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (XL) получали ацилированием ванилина 4,5-дихлоризотиазол-3-карбонилхлоридом (XXI) [36, 429]. Как и в случае 5-арилизоксазол-3-карбонилхлоридов (XV, XVI), удалось существенно улучшить методику синтеза хлорангидрида (XXI) [37, 454] путем добавления каталитических количеств ДМФА в смесь кислоты (XXIa) и тионилхлорида. Это позволило снизить избыток SOCl_2 с 5-кратного в методике [37] и 15-кратного в методике [454] до 20%-ного и сократить время реакции с 16 ч до 3 ч. Селективным восстановлением альдегидной группы эфира (XL) триацетоксиборгидридом натрия в среде бензола синтезирован 4-гидроксиметил-2-метоксифенил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XLII) с выходом 97%.



Ацилированием синтезированного соединения (XLII) хлорангидридами 5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновой и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой (XVI, XXI) кислот получены соответствующие сложные эфиры (XLIII, XLIV) – гетероаналоги соединений (XXV-XXVIII).

Состав и структура синтезированных веществ установлены на основании данных элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектров. Образование гидроксипроизводных (VII-X, XVII-XX, XLI, XLII) подтверждается отсутствием в их ИК спектрах интенсивных полос валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ связей кето- и альдегидной групп в интервале $1649\text{--}1712\text{ см}^{-1}$, присутствующих в ИК спектрах исходных соединений, и появлением уширенных полос валентных колебаний группы OH с частотами $3248\text{--}3476\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H первичных спиртов (VII-X, XLI, XLII) наличие гидроксильного фрагмента подтверждают сигналы в области 2.07-2.53 м.д. для ванилиновых спиртов (IX, X, XLII) и в более слабом поле, при 3.16-3.33 м.д. для (1,2-азол-3-ил)метанолов (VII, VIII, XLI). В спектрах ЯМР ^1H вторичных спиртов (XVII-XX) сигналы групп OH проявляются в интервале 2.87-3.84 м.д. Группа CH_2O спиртового фрагмента веществ (VII-X, XLI, XLII) характеризуется сигналами с δ 4.63-4.79 м.д., группа HCO вторичных спиртов (XVII-XX) – синглетами при 5.97-6.02 м.д.

В масс-спектрах кетонов (XI-XIV), продуктов их восстановления (XVII-XX) и первичных спиртов (VII-X,XLI) зафиксированы пики молекулярных ионов и продуктов их фрагментации. В группе пиков молекулярных ионов гидроксипроизводных с 4,5-дихлоризотиазольными фрагментами (XLI,XLII) соотношение изотопных составляющих 100:65:11, указывает на наличие в их молекулах двух атомов хлора [247, 248].

В результате исследования токсичности ряда синтезированных гидроксисодержащих функционально замещенных изоксазолов и изотиазолов на белых крысах при внутрибрюшинном и внутривенном введении веществ установлена их малая токсичность. По данным биотестирования на срезах мозга крыс представители полученных первичных спиртов проявляют нейротропную активность, причем в зависимости от концентрации вещества меняется характер передачи сигналов в нервной ткани. Исследование биологического действия соединений *in vitro* и *in vivo* продолжается.

5-Фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбальдегиды (I, II). Суспензию 23 ммоль 5-арилизоксазолилоксима (V или VI) и 46 ммоль параформа в 70 мл 25% H_2SO_4 кипятили 6 ч, после чего смесь охлаждали, и продукт реакции экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили хлористым кальцием, растворитель удаляли, твердый остаток очищали перекристаллизацией из гексана. Выходы карбальдегидов составляли 75% (для I) и 77% (для II), их физико-химические и спектральные характеристики соответствовали опубликованным [6].

Синтез арил(5-арилизоксазол-3-ил)кетонов (XI-XIV). К 10 ммоль хлорангидрида (XV или XVI) добавляли 12 ммоль безводного $AlCl_3$ и 200 ммоль сухого бензола (или толуола). Смесь перемешивали 30 мин при 20°C, а затем еще 3 ч при 80°C, после чего разбавляли 100 мл хлороформа, добавляли 10 мл воды, интенсивно перемешивали и выливали в подкисленную воду (pH 3-4). Органический слой отделяли, промывали водой, разбавленным раствором поташа, вновь водой и сушили хлоридом кальция. Растворитель отгоняли в вакууме, твердый остаток перекристаллизовывали из смеси хлороформ : гексан = 1:2.

Фенил(5-фенилизоксазол-3-ил)метанон (XI). Выход 97%, т. пл. 86-87°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1655 (C=O), 1610, 1597, 1579, 1571, 1493, 1449, 1441, 1426 (C=C, C=N). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 7.06 с (1H, $CH_{изокс.}$), 7.49 м (3 $H_{аром.}$), 7.54 дд (2 $H_{аром.}$, 3J 7.6 Гц), 7.66 дд (1 $H_{аром.}$, 3J 7.6 Гц), 7.85 д (2 $H_{аром.}$, 3J 7.6 Гц), 8.35 д (2 $H_{аром.}$, 3J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 100.40 ($CH_{изокс.}$), 126.14 (2 $CH_{аром.}$), 128.74 (2 $CH_{аром.}$), 129.30 (2 $CH_{аром.}$), 130.85 (2 $CH_{аром.}$), 130.88 (1 $CH_{аром.}$), 134.21

(1CH_{аром.}), 126.85, 135.88, 162.57, 170.92 (4C_{четв.}), 185.94 (C=O). Найдено, %: C 77.21, H 4.32, N 5.65. [M]⁺ 249. C₁₆H₁₁NO₂. Вычислено, %: C 77.10, H 4.45, N 5.62. M 249.28.

(4-Метилфенил)(5-фенилизоксазол-3-ил)метанон (XII). Выход 91%, т. пл. 116-117°C. ИК спектр, см⁻¹: 1650 (C=O), 1604, 1592, 1571, 1563, 1495, 1441, 1427 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.44 с (3H, CH₃), 7.03 с (1H, CH_{изокс.}), 7.32 д (2H_{аром.}, ³J 8.1 Гц), 7.49 м (3H_{аром.}), 7.83 д (2H_{аром.}, ³J 8.1 Гц), 8.26 д (2H_{аром.}, ³J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.90 (CH₃), 100.40 (CH_{изокс.}), 126.05 (2CH_{аром.}), 129.22 (2CH_{аром.}), 129.42 (2CH_{аром.}), 130.76 (1CH_{аром.}), 130.95 (2CH_{аром.}), 126.82, 133.31, 145.27, 162.64, 170.68 (5C_{четв.}), 185.38 (C=O). Найдено, %: C 77.62, H 4.77, N 5.35. [M]⁺ 263. C₁₇H₁₃NO₂. Вычислено, %: C 77.55, H 4.98, N 5.32. M 263.31.

[5-(4-Метилфенил)изоксазол-3-ил]фенилметанон (XIII). Выход 96%, т. пл. 120-121°C. ИК спектр, см⁻¹: 1661 (C=O), 1610, 1595, 1578, 1566, 1506, 1452, 1445, 1431 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.38 с (3H, CH₃), 6.97 с (1H, CH_{изокс.}), 7.26 д (2H_{аром.}, ³J 7.8 Гц), 7.52 дд (2H_{аром.}, ³J 7.6 Гц), 7.63 дд (1H_{аром.}, ³J 7.6 Гц), 7.71 д (2H_{аром.}, ³J 7.8 Гц), 8.35 д (2H_{аром.}, ³J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.56 (CH₃), 99.69 (CH_{изокс.}), 125.94 (2CH_{аром.}), 128.60 (2CH_{аром.}), 129.86 (2CH_{аром.}), 130.75 (2CH_{аром.}), 134.04 (1CH_{аром.}), 124.02, 135.82, 141.13, 162.43, 170.95 (5C_{четв.}), 185.80 (C=O). Найдено, %: C 77.47, H 5.10, N 5.30. [M]⁺ 263. C₁₇H₁₃NO₂. Вычислено, %: C 77.55, H 4.98, N 5.32. M 263.31.

(4-Метилфенил)[5-(4-метилфенил)изоксазол-3-ил]метанон (XIV). Выход 93%, т. пл. 139-141°C. ИК спектр, см⁻¹: 1649 (C=O), 1604, 1567, 1509, 1442 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.41 с (3H, CH₃), 2.45 с (3H, CH₃), 6.98 с (1H, CH_{изокс.}), 7.29 д (2H_{аром.}, ³J 8 Гц), 7.33 д (2H_{аром.}, ³J 8.1 Гц), 7.73 д (2H_{аром.}, ³J 8 Гц), 8.27 д (2H_{аром.}, ³J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.61 (CH₃), 21.89 (CH₃), 99.75 (CH_{изокс.}), 125.96 (2CH_{аром.}), 129.38 (2CH_{аром.}), 129.88 (2CH_{аром.}), 130.92 (2CH_{аром.}), 124.10, 133.33, 141.11, 145.18, 162.59, 170.85 (6C_{четв.}), 185.42 (C=O). Найдено, %: C 77.72, H 5.62, N 5.16. [M]⁺ 277. C₁₈H₁₅NO₂. Вычислено, %: C 77.96, H 5.45, N 5.05. M 277.33.

Восстановление альдегидов (I, II) и кетонов (XI-XIV) в спирты (VII, VIII, XVII-XX). К раствору 10 ммоль соответствующего карбонильного соединения [альдегида (I,II) или кетона (XI-XIV)] в 50 мл сухого пропан-2-ола прибавляли 10 ммоль боргидрида натрия и перемешивали 4 ч. Далее реакционную смесь выливали в воду, продукт восстановления экстрагировали CHCl₃, экстракт сушили сульфатом натрия. Растворитель полностью отгоняли на ротормном

испарителе, остаток очищали перекристаллизацией из смеси диэтиловый эфир-гексан = 2:1.

(5-Фенилизоксазол-3-ил)метанол (VII). Выход 75%, т. пл. 97-99°C. ИК спектр, см⁻¹: 3327 (ОН), 1613, 1592, 1574, 1502, 1470, 1453 (C=C, C=N), 1062 (C-O). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 3.29 уш.с (1H, ОН), 4.79 с (2H, CH₂), 6.58 с (1H, CH_{изокс.}), 7.42 м (3H_{аром.}), 7.73 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 57.00 (CH₂), 98.50 (CH_{изокс.}), 125.95 (2CH_{аром.}), 129.11 (2CH_{аром.}), 130.41 (CH_{аром.}), 127.33, 164.46, 170.43 (3C_{четв.}). Найдено, %: С 68.69, Н 5.01, N 8.09. [M]⁺ 175. C₁₀H₉NO₂. Вычислено, %: С 68.56, Н 5.18, N 8.00. M 175.19.

[5-(4-Метилфенил)изоксазол-3-ил]метанол (VIII). Выход 75%, т. пл. 102-104°C. ИК спектр, см⁻¹: 3454 (ОН), 1614, 1598, 1567, 1513, 1479, 1462 (C=C, C=N), 1071 (C-O). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.38 с (3H, CH₃), 3.33 уш.с (1H, ОН), 4.79 с (2H, CH₂), 6.52 с (1H, CH_{изокс.}), 7.22 д (2H_{аром.}, ³J 7.4 Гц), 7.61 д (2H_{аром.}, ³J 7.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.60 (CH₃), 57.01 (CH₂), 97.89 (CH_{изокс.}), 125.89 (2CH_{аром.}), 129.77 (2CH_{аром.}), 124.66, 140.69, 164.42, 170.62 (4C_{четв.}). Найдено, %: С 69.79, Н 6.03, N 7.33. [M]⁺ 189. C₁₁H₁₁NO₂. Вычислено, %: С 69.83, Н 5.86, N 7.40. M 189.22.

Фенил(5-фенилизоксазол-3-ил)метанол (XVII). Выход 99%, т. пл. 141-142°C. ИК спектр, см⁻¹: 3449 (ОН), 1612, 1591, 1572, 1494, 1466, 1451, 1422 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 3.84 уш.с (1H, ОН), 6.02 с (1H, CH), 6.43 с (1H, CH_{изокс.}), 7.31 дд (1H_{аром.}, ³J 7.2 Гц), 7.39 м (5H_{аром.}), 7.49 д (2H_{аром.}, ³J 7.5 Гц), 7.68 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 69.20 (CH), 97.86 (CH_{изокс.}), 125.92 (2CH_{аром.}), 126.40 (2CH_{аром.}), 128.33 (1CH_{аром.}), 128.81 (2CH_{аром.}), 129.01 (2CH_{аром.}), 130.35 (1CH_{аром.}), 127.30, 140.89, 167.22, 170.32 (4C_{четв.}). Найдено, %: С 76.80, Н 5.00, N 5.46. [M]⁺ 251. C₁₆H₁₃NO₂. Вычислено, %: С 76.48, Н 5.21, N 5.57. M 251.29.

(4-Метилфенил)(5-фенилизоксазол-3-ил)метанол (XVIII). Выход 77%, т. пл. 107-109°C. ИК спектр, см⁻¹: 3338, 3248 (ОН), 1613, 1592, 1574, 1513, 1463, 1452, 1412 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.34 с (3H, CH₃), 3.36 д (1H, ОН, ³J 3.3 Гц), 5.98 д (1H, CH, ³J 3.3 Гц), 6.43 с (1H, CH_{изокс.}), 7.18 д (2H_{аром.}, ³J 7.9 Гц), 7.37 д (2H_{аром.}, ³J 7.9 Гц), 7.41 м (3H_{аром.}), 7.71 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.31 (CH₃), 69.29 (CH), 97.85 (CH_{изокс.}), 125.95 (2CH_{аром.}), 126.39 (2CH_{аром.}), 129.04 (2CH_{аром.}), 129.54 (2CH_{аром.}), 130.35 (1CH_{аром.}), 127.41, 138.00, 138.21, 167.28, 170.31 (5C_{четв.}). Найдено, %: С 77.05, Н 5.55, N 5.33. [M]⁺ 265. C₁₇H₁₅NO₂. Вычислено, %: С 76.96, Н 5.70, N 5.28. M 265.32.

[5-(4-Метилфенил)изоксазол-3-ил]фенилметанол (XIX). Выход 87%, т. пл. 167-168°C. ИК спектр, см^{-1} : 3444 (ОН), 1614, 1596, 1585, 1567, 1514, 1470, 1452, 1432 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.36 с (3H, CH_3), 5.35 д (1H, ОН, 3J 4.2 Гц), 5.98 д (1H, CH, 3J 4.2 Гц), 6.74 с (1H, $\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.29 м (3H $_{\text{аром.}}$), 7.36 дд (2H $_{\text{аром.}}$, 3J 7.5 Гц), 7.53 д (2H $_{\text{аром.}}$, 3J 7.7 Гц), 7.72 д (2H $_{\text{аром.}}$, 3J 7.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.72 (CH_3), 69.49 (CH), 98.55 ($\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 126.77 (2CH $_{\text{аром.}}$), 127.36 (2CH $_{\text{аром.}}$), 128.73 (1CH $_{\text{аром.}}$), 129.51 (2CH $_{\text{аром.}}$), 130.91 (2CH $_{\text{аром.}}$), 126.15, 141.60, 143.68, 169.23, 170.79 ($5\text{C}_{\text{четв.}}$). Найдено, %: C 76.78, H 5.89, N 5.30. $[M]^+$ 265. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76.96, H 5.70, N 5.28. M 265.32.

(4-Метилфенил)[5-(4-метилфенил)изоксазол-3-ил]метанол (XX). Выход 96%, т. пл. 113-114°C. ИК спектр, см^{-1} : 3342, 3266 (ОН), 1617, 1595, 1567, 1511, 1463, 1443, 1424 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.34 с (3H, CH_3), 2.38 с (3H, CH_3), 3.34 д (1H, ОН, 3J 3.8 Гц), 5.97 д (1H, CH, 3J 3.8 Гц), 6.37 с (1H, $\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.18 д (2H $_{\text{аром.}}$, 3J 7.9 Гц), 7.21 д (2H $_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.37 д (2H $_{\text{аром.}}$, 3J 7.9 Гц), 7.59 д (2H $_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.31 (CH_3), 21.62 (CH_3), 69.29 (CH), 97.20 ($\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 125.88 (2CH $_{\text{аром.}}$), 126.39 (2CH $_{\text{аром.}}$), 129.52 (2CH $_{\text{аром.}}$), 129.71 (2CH $_{\text{аром.}}$), 124.70, 138.04, 138.16, 140.62, 167.21, 170.51 ($6\text{C}_{\text{четв.}}$). Найдено, %: C 77.55, H 6.01, N 5.09. $[M]^+$ 279. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 77.40, H 6.13, N 5.01. M 279.35.

Хлорангидриды 5-фенил(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновых кислот (XV, XVI) и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (XXI). К 10 ммоль соответствующей кислоты (XVa, XVIa, XXIa) добавляли 1.43 г (12 ммоль) тионилхлорида, 3 капли ДМФА и кипятили 3 ч до полного растворения кислоты. Избыток тионилхлорида отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в гексане и пропускали через слой силикагеля 5/40 μ . После отгонки растворителя при пониженном давлении получали целевые хлорангидриды (XV, XVI, XXI) с выходами 98%. Физико-химические и спектральные характеристики синтезированных веществ соответствовали опубликованным [37, 434].

Восстановление сложных эфиров бензальдегидов (III, IV, XL) в спирты (IX, X, XLII). К суспензии 12 ммоль боргидрида натрия в 50 мл сухого бензола при перемешивании добавляли порциями 36 ммоль ледяной уксусной кислоты и далее 10 ммоль сложного эфира (III, IV или XL). Смесь перемешивали 4 ч, приливали 100 мл воды и 100 мл CHCl_3 , органический слой отделяли и сушили сульфатом натрия. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток очищали перекристаллизацией из смеси гексан-хлороформ = 4:1.

4-Гидроксиметил-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (IX). Выход 87%, т. пл. 151-152°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3476 (ОН), 1748 (C=O), 1609, 1590, 1575, 1514, 1470, 1450, 1439, 1423 (C=C, C=N), 1229, 1149, 1129, 1119 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.18 уш.с (1H, ОН), 3.84 с (3H, CH_3), 4.70 с (2H, CH_2), 6.96 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.06 с (1H_{изокс.}), 7.07 с (1H_{аром.}), 7.16 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.50 м (3H_{аром.}), 7.84 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.08 (1C, CH_3), 65.03 (1C, CH_2), 100.55 (1CH_{изокс.}), 111.25 (1CH_{аром.}), 119.06 (1CH_{аром.}), 122.62 (1CH_{аром.}), 126.13 (2CH_{аром.}), 129.35 (2CH_{аром.}), 131.09 (1CH_{аром.}), 126.29, 138.39, 140.90, 151.16, 156.40, 158.11 (6C_{четв.}), 172.22 (C=O). Найдено, %: C 66.76, H 4.73, N 4.45. $[M]^+$ 325. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 66.46; H 4.65; N 4.31. M 325.32.

4-Гидроксиметил-2-метоксифенил-5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (X). Выход 83%, т. пл. 171-172°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3472 (ОН), 1752 (C=O), 1610, 1594, 1575, 1509, 1466, 1442, 1422 (C=C, C=N), 1232, 1150, 1128, 1118 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.07 уш.с (1H, ОН), 2.42 с (3H, CH_3), 3.83 с (3H, OCH_3), 4.70 с (2H, CH_2), 6.96 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.01 с (1H_{изокс.}), 7.07 с (1H_{аром.}), 7.16 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.30 м (2H_{аром.}, 3J 7.5 Гц), 7.73 м (2H_{аром.}, 3J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.71 (1C, CH_3), 56.08 (1C, CH_3), 65.05 (1C, CH_2), 99.96 (1CH_{изокс.}), 111.24 (1CH_{аром.}), 119.06 (1CH_{аром.}), 122.64 (1CH_{аром.}), 126.07 (2CH_{аром.}), 130.02 (2CH_{аром.}), 124.01, 138.42, 140.84, 141.54, 151.18, 156.34, 158.19 (7C_{четв.}), 172.42 (C=O). Найдено, %: C 67.27, H 5.34, N 4.21. $[M]^+$ 339. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 67.25; H 5.05; N 4.13. M 339.34.

4-Гидроксиметил-2-метоксифенил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XLII). Выход 97%, т. пл. 111-113°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3327 (ОН), 3186, 3005, (=C-H), 2976, 2935, 2917, 2853 (C-H), 1743 (C=O), 1609, 1515, 1483, 1465, 1451, 1418 (C=C, C=N), 1205, 1150 (C-O-C), 871, 821 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.53 уш.с (1H, ОН), 3.79 с (3H, CH_3), 4.63 с (2H, CH_2), 6.91 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.02 с (1H_{аром.}), 7.12 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.03 (1C, CH_3), 64.78 (1C, CH_2), 111.11 (1CH_{аром.}), 118.93 (1CH_{аром.}), 122.49 (1CH_{аром.}), 126.42, 138.24, 140.89, 150.99, 151.05, 153.46 (6C_{четв.}), 157.01 (C=O). Найдено, %: C 42.87; H 3.04; Cl 20.99; N 3.95; S 9.25. $[M]^+$ 333. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 43.13; H 2.71; Cl 21.22; N 4.19; S 9.60. M 334.18.

(4,5-Дихлоризотиазол-3-ил)метанол (XLI). К 3.0 г (15 ммоль) дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (XXIa) в атмосфере аргона добавляли по каплям 15 ммоль 1M раствора борана в ТГФ при -20 °C, и перемешивали смесь 12 ч, постепенно поднимая температуру до комнатной. Далее разбавляли 50 мл

метанола, перемешивали еще 1 ч, растворитель удаляли на ротаторном испарителе, добавляли 100 мл 1н соляной кислоты и кипятили 12 ч, после чего упаривали досуха, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (100/160μ), элюент гексан-ацетон, 5:2. Выход 71%, т.пл. 49-50°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3341 (ОН), 2940, 2866 (СН), 1517, 1442, 1422, 1393, 1312 (C=C, C=N), 1098, 1067, 971, 845, 815 (C-Cl), 622, 560, 506. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.16 уш. с (1H, ОН), 4.67 с (2H, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 61.28 (1C, CH_2O), 123.20, 148.31, 168.04 (3 $\text{C}_{\text{четв.}}$). Найдено, %: С 26.22, Н 2.01, Cl 38.77, N 7.59, S 17.50. $[\text{M}]^+$ 183. $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NOS}$. Вычислено, %: С 26.10, Н 1.64, Cl 38.53, N 7.61, S 17.42. M 184.04.

Синтез сложных эфиров (XXII-XXXIX, XLIII, XLIV). К 10 ммоль спирта (VII-X, XVII-XX) и 10 ммоль сухого триэтиламина, растворенных в 50 мл сухого диэтилового эфира при перемешивании добавляли порциями 10 ммоль соответствующего хлорангидрида (XV,XVI,XXI). Реакционную смесь кипятили 5 ч, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром, водой (3 x 100 мл) и сушили в вакууме над P_2O_5 .

(5-Фенилизоксазол-3-ил)метил-5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XXII). Выход 83%, т. пл. 142-143°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1753 (C=O), 1615, 1594, 1576, 1506, 1461, 1456, 1432 (C=C, C=N), 1249, 1148 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.40 с (3H, CH_3), 5.54 с (2H, CH_2), 6.69 с (1H $_{\text{изокс.}}$), 6.90 с (1H $_{\text{изокс.}}$), 7.28 д (2H $_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.45 м (3H $_{\text{аром.}}$), 7.68 д (2H $_{\text{аром.}}$, 3J 8 Гц), 7.77 м (2H $_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.64 (1C, CH_3), 58.97 (1C, CH_2), 99.33 (1CH $_{\text{изокс.}}$), 99.54 (1CH $_{\text{изокс.}}$), 126.01 (4CH $_{\text{аром.}}$), 129.15 (2CH $_{\text{аром.}}$), 129.97 (2CH $_{\text{аром.}}$), 130.59 (1CH $_{\text{аром.}}$), 123.87, 127.15, 141.54, 156.25, 159.55, 159.78, 171.07 (7 $\text{C}_{\text{четв.}}$), 172.40 (C=O). Найдено, %: С 69.72, Н 4.75, N 7.81. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 69.99, Н 4.48, N 7.77 M 360.36.

[5-(4-Метилфенил)изоксазол-3-ил]метил-5-(4-метилфенил)-изоксазол-3-карбоксилат (XXIII). Выход 73%, т. пл. 133-134°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1736 (C=O), 1616, 1596, 1569, 1513, 1451, 1437, 1412 (C=C, C=N), 1237, 1147 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.39 с (3H, CH_3), 2.40 с (3H, CH_3), 5.53 с (2H, CH_2), 6.63 с (1H $_{\text{изокс.}}$), 6.90 с (1H $_{\text{изокс.}}$), 7.26 м (4H $_{\text{аром.}}$), 7.67 м (4H $_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.61 (1C, CH_3), 21.64 (1C, CH_3), 59.02 (1C, CH_2), 98.73 (1CH $_{\text{изокс.}}$), 99.55 (1CH $_{\text{изокс.}}$), 125.95 (2CH $_{\text{аром.}}$), 126.02 (2CH $_{\text{аром.}}$), 129.84 (2CH $_{\text{аром.}}$), 129.98 (2CH $_{\text{аром.}}$), 123.90, 124.48, 140.94, 141.54, 156.27, 159.49, 159.79, 171.28 (8 $\text{C}_{\text{четв.}}$), 172.39 (C=O). Найдено, %: С 70.49, Н 4.97, N 7.53. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 70.58, Н 4.85, N 7.48 M 374.39.

(5-Фенилизоксазол-3-ил)метил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XXIV). Выход 70%, т. пл. 123-125°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1729 (C=O), 1615, 1593, 1577, 1473, 1455, 1436, 1405 (C=C, C=N), 1219, 1179 (C-O-C), 844, 807 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.53 с (2H, CH_2), 6.67 с (1H_{изокс.}), 7.45 м (3H_{аром.}), 7.77 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.20 (1C, CH_2), 99.31 (1CH_{изокс.}), 126.01 (2CH_{аром.}), 129.16 (2CH_{аром.}), 130.61 (1CH_{аром.}), 126.13, 127.13, 151.10, 153.49, 158.71, 159.42 (6C_{четв.}), 171.08 (C=O). Найдено, %: C 47.28, H 2.39, Cl 19.78, N 7.93, S 9.13. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 47.34, H 2.27, Cl 19.96, N 7.89, S 9.03. *M* 355.20.

2-Метокси-4-(5-фенилизоксазол)-3-карбоксилоксибензил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXV). Выход 84%, т. пл. 146-147°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1739 (2C=O), 1610, 1592, 1573, 1510, 1462, 1445, 1422 (C=C, C=N), 1247, 1238, 1222, 1152, 1132 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.86 с (3H, CH_3), 5.43 с (2H, CH_2), 6.95 с (1H_{изокс.}), 7.06 с (1H_{изокс.}), 7.12 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.15 с (1H_{аром.}), 7.22 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.48 м (6H_{аром.}), 7.80 м (2H_{аром.}), 7.83 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.15 (1C, CH_3), 67.36 (1C, CH_2), 100.13 (1CH_{изокс.}), 100.51 (1CH_{изокс.}), 113.11 (1CH_{аром.}), 121.29 (1CH_{аром.}), 122.92 (1CH_{аром.}), 126.05 (2CH_{аром.}), 126.08 (2CH_{аром.}), 129.27 (2CH_{аром.}), 129.30 (2CH_{аром.}), 130.99 (1CH_{аром.}), 131.05 (1CH_{аром.}), 126.62 (2C_{четв.}), 134.61, 139.36, 151.23, 156.28, 156.75, 157.86, 159.92 (7C_{четв.}), 172.00, 172.19 (2C=O). Найдено, %: C 67.79, H 4.15, N 5.73. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 67.74; H 4.06; N 5.64. *M* 496.13.

2-Метокси-4-[5-(4-метилфенил)изоксазол]-3-карбоксилоксибензил-5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XXVI). Выход 79%, т. пл. 173-174°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1750, 1729 (C=O), 1611, 1594, 1570, 1510, 1471, 1446, 1424 (C=C, C=N), 1244, 1233, 1212, 1160, 1133 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.40 с (3H, CH_3), 2.41 с (3H, CH_3), 3.86 с (3H, OCH_3), 5.42 с (2H, CH_2), 6.88 с (1H_{изокс.}), 7.00 с (1H_{изокс.}), 7.12 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.14 с (1H_{аром.}), 7.22 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.26 д (2H_{аром.}, 3J 8.1 Гц), 7.29 д (2H_{аром.}, 3J 8.1 Гц), 7.68 д (2H_{аром.}, 3J 8.1 Гц), 7.72 д (2H_{аром.}, 3J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.64 (2C, 2CH₃), 56.14 (1C, CH_3), 67.31 (1C, CH_2), 99.52 (1CH_{изокс.}), 99.91 (1CH_{изокс.}), 113.09 (1CH_{аром.}), 121.27 (1CH_{аром.}), 122.91 (1CH_{аром.}), 125.98 (2CH_{аром.}), 126.01 (2CH_{аром.}), 129.93 (2CH_{аром.}), 129.97 (2CH_{аром.}), 123.94 (2C_{четв.}), 134.61, 139.36, 141.42, 141.49, 151.23, 156.22, 156.69, 157.94, 159.99 (9C_{четв.}), 172.19, 172.39 (2C=O). Найдено, %: C 68.88, H 4.84, N 5.41. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 68.70; H 4.61; N 5.34. *M* 524.52.

4-(4,5-Дихлоризотиазол-3-карбоксиметил)-2-метоксифенил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXVII). Выход 83%, т. пл. 135-136°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3144, 3128, 3053 (C-H), 2983, 2948, 2924, 2853 (C-H), 1756, 1726 (C=O), 1608, 1590, 1572, 1518, 1474, 1438, 1403 (C=C , C=N), 1237, 1228, 1213, 1160, 1135 (C-O-C), 859, 809 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.86 с (3H, CH_3), 5.43 с (2H, CH_2), 7.06 с (1H_{изокс.}), 7.12 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.16 с (1H_{аром.}), 7.22 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.50 м (3H_{аром.}), 7.84 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.19 (1C, CH_3), 67.61 (1C, CH_2), 100.55 (1CH_{изокс.}), 113.11 (1CH_{аром.}), 121.32 (1CH_{аром.}), 122.98 (1CH_{аром.}), 126.13 (2CH_{аром.}), 129.35 (2CH_{аром.}), 131.09 (1CH_{аром.}), 125.95, 126.68, 134.55, 139.39, 150.94, 151.26, 154.08, 156.31, 157.88 (9C_{четв.}), 159.00, 172.23 (2C=O). Найдено, %: C 52.38, H 2.91, Cl 14.36; N 5.68; S 6.27. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 52.29; H 2.79; Cl 14.03; N 5.54; S 6.35. *M* 505.33.

4-(4,5-Дихлоризотиазол-3-карбоксиметил)-2-метоксифенил-5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XXVIII). Выход 87%, т. пл. 144-145°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3135, 3085, 3055, 3024 (C-H), 2973, 2923, 2853 (C-H), 1743, 1724 (C=O), 1608, 1567, 1515, 1477, 1448, 1418 (C=C , C=N), 1243, 1233, 1213, 1159, 1138 (C-O-C), 865, 811 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.42 с (3H, CH_3), 3.85 с (3H, OCH_3), 5.43 с (2H, CH_2), 7.00 с (1H_{изокс.}), 7.12 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.15 с (1H_{аром.}), 7.21 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.30 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.73 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.72 (1C, CH_3), 56.20 (1C, OCH_3), 67.62 (1C, CH_2), 99.95 (1CH_{изокс.}), 113.12 (1CH_{аром.}), 121.32 (1CH_{аром.}), 123.00 (1CH_{аром.}), 126.08 (2CH_{аром.}), 130.02 (2CH_{аром.}), 124.00, 125.96, 134.51, 139.43, 141.54, 150.93, 151.28, 154.10, 156.26, 157.97 (10C_{четв.}), 159.00, 172.44 (2C=O). Найдено, %: C 53.39, H 3.47, Cl 13.77; N 5.27; S 5.91. $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 53.19; H 3.11; Cl 13.65; N 5.39; S 6.17. *M* 519.35.

Фенил(5-фенилизоксазол-3-ил)метил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXIX). Выход 79%, т. пл. 170-172°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1736 (C=O), 1613, 1591, 1574, 1494, 1465, 1450, 1423 (C=C , C=N), 1239, 1136 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6.63 с (1H, CH), 6.99 с (1H_{изокс.}), 7.32 с (1H_{изокс.}), 7.39 дд (1H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.43 м (5H_{аром.}), 7.48 м (3H_{аром.}), 7.61 д (2H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.76 м (2H_{аром.}), 7.81 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 71.78 (1C, CH), 98.29 (1CH_{изокс.}), 100.31 (1CH_{изокс.}), 126.03 (2CH_{аром.}), 126.11 (2CH_{аром.}), 127.21 (2CH_{аром.}), 129.13 (4CH_{аром.}), 129.28 (1CH_{аром.}), 129.33 (2CH_{аром.}), 130.61 (1CH_{аром.}), 131.09 (1CH_{аром.}), 126.61, 127.16, 136.57, 156.50, 158.94, 163.30, 170.95 (7C_{четв.}), 172.16 (C=O).

Найдено, %: С 79.88, Н 4.39, N 6.57. $C_{26}H_{18}N_2O_4$. Вычислено, %: С 79.92, Н 4.29, N 6.63. *M* 422.44.

Фенил(5-фенилизоксазол-3-ил)метил-5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XXX). Выход 58%, т. пл. 129-131°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1742 (C=O), 1611, 1591, 1573, 1500, 1495, 1449, 1423 (C=C, C=N), 1238, 1136 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.41 с (3H, CH_3), 6.63 с (1H, CH), 6.93 с (1H_{изокс.}), 7.29 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.31 с (1H_{изокс.}), 7.43 м (5H_{аром.}), 7.51 д (1H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.60 д (2H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.69 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.75 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.69 (1C, CH_3), 71.73 (1C, CH), 98.30 (1CH_{изокс.}), 99.71 (1CH_{изокс.}), 126.04 (4CH_{аром.}), 127.20 (2CH_{аром.}), 129.12 (4CH_{аром.}), 129.25 (1CH_{аром.}), 129.99 (2CH_{аром.}), 130.59 (1CH_{аром.}), 123.93, 127.41, 136.62, 141.54, 156.44, 159.02, 163.33, 170.93 (8C_{четв.}), 172.37 (C=O). Найдено, %: С 74.23, Н 4.89, N 6.55. $C_{27}H_{20}N_2O_4$. Вычислено, %: С 74.30, Н 4.62, N 6.42. *M* 436.47.

(4-Метилфенил)(5-фенилизоксазол-3-ил)метил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXXI). Выход 88%, т. пл. 140-141°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1737 (C=O), 1614, 1590, 1572, 1516, 1498, 1463, 1449, 1439 (C=C, C=N), 1229, 1136 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.36 с (3H, CH_3), 6.62 с (1H, CH), 6.98 с (1H_{изокс.}), 7.24 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.27 с (1H_{изокс.}), 7.44 м (3H_{аром.}), 7.49 м (5H_{аром.}), 7.76 м (2H_{аром.}), 7.81 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.42 (1C, CH_3), 71.81 (1C, CH), 98.32 (1CH_{изокс.}), 100.32 (1CH_{изокс.}), 126.05 (2CH_{аром.}), 126.12 (2CH_{аром.}), 127.27 (2CH_{аром.}), 129.14 (2CH_{аром.}), 129.34 (2CH_{аром.}), 129.80 (2CH_{аром.}), 130.58 (1CH_{аром.}), 131.08 (1CH_{аром.}), 124.11, 126.67, 133.67, 139.29, 156.59, 159.00, 163.45, 170.89 (8C_{четв.}), 172.13 (C=O). Найдено, %: С 74.51, Н 4.93, N 6.47. $C_{27}H_{20}N_2O_4$. Вычислено, %: С 74.30, Н 4.62, N 6.42. *M* 436.47.

(4-Метилфенил)(5-фенилизоксазол-3-ил)метил-5-(4-метилфенил)-изоксазол-3-карбоксилат (XXXII). Выход 74%, т. пл. 141-143°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1742 (C=O), 1615, 1592, 1574, 1513, 1465, 1445, 1427 (C=C, C=N), 1230, 1138 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.36 с (3H, CH_3), 2.41 с (3H, CH_3), 6.62 с (1H, CH), 6.92 с (1H_{изокс.}), 7.23 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.27 с (1H_{изокс.}), 7.29 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.44 м (3H_{аром.}), 7.48 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.70 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.76 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.41 (1C, CH_3), 21.71 (1C, CH_3), 71.75 (1C, CH), 98.33 (1CH_{изокс.}), 99.71 (1CH_{изокс.}), 126.05 (4CH_{аром.}), 127.25 (2CH_{аром.}), 129.13 (2CH_{аром.}), 129.79 (2CH_{аром.}), 130.00 (2CH_{аром.}), 130.57 (1CH_{аром.}), 123.97, 126.25, 133.69, 139.26, 141.53, 156.52, 159.06, 163.47, 170.86 (9C_{четв.}), 172.32 (C=O).

Найдено, %: С 74.58, Н 5.21, N 6.33. $C_{28}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, 7%: С 74.65, Н 4.92, N 6.22. *M* 450.49.

[5-(4-Метилфенил)изоксазол-3-ил]фенилметил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXXIII). Выход 82%, т. пл. 171-173°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1735 (C=O), 1615, 1597, 1573, 1513, 1493, 1467, 1450, 1445 (C=C, C=N), 1240, 1136 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.38 с (3H, CH_3), 6.57 с (1H, CH), 6.99 с (1H_{изокс.}), 7.24 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.31 с (1H_{изокс.}), 7.38 дд (1H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.43 дд (2H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.48 м (3H_{аром.}), 7.61 д (2H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.65 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.81 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.65 (1C, CH_3), 71.81 (1C, CH), 97.66 (1CH_{изокс.}), 100.31 (1CH_{изокс.}), 125.96 (2CH_{аром.}), 126.10 (2CH_{аром.}), 127.21 (2CH_{аром.}), 129.10 (2CH_{аром.}), 129.24 (1CH_{аром.}), 129.33 (2CH_{аром.}), 129.81 (2CH_{аром.}), 131.07 (1CH_{аром.}), 124.48, 126.63, 136.65, 140.93, 156.53, 158.95, 163.23, 171.14 (8C_{четв.}), 172.14 (C=O). Найдено, %: С 74.39, Н 4.79, N 6.37. $C_{27}H_{20}N_2O_4$. Вычислено, %: С 74.30, Н 4.62, N 6.42. *M* 436.47.

[5-(4-Метилфенил)изоксазол-3-ил]фенилметил-5-(4-метилфенил)-изоксазол-3-карбоксилат (XXXIV). Выход 82%, т. пл. 180-181°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1738 (C=O), 1616, 1594, 1568, 1517, 1510, 1469, 1446, 1412 (C=C, C=N), 1236, 1134 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.38 с (3H, CH_3), 2.41 с (3H, CH_3), 6.57 с (1H, CH), 6.93 с (1H_{изокс.}), 7.24 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.29 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.30 с (1H_{изокс.}), 7.38 дд (1H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.43 дд (2H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.60 д (2H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.65 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.70 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.64 (1C, CH_3), 21.68 (1C, CH_3), 71.75 (1C, CH), 97.67 (1CH_{изокс.}), 99.71 (1CH_{изокс.}), 125.97 (2CH_{аром.}), 126.04 (2CH_{аром.}), 127.20 (2CH_{аром.}), 129.09 (2CH_{аром.}), 129.21 (1CH_{аром.}), 129.80 (2CH_{аром.}), 129.99 (2CH_{аром.}), 123.98, 124.51, 136.70, 140.91, 141.52, 156.47, 159.02, 163.27, 171.12 (9C_{четв.}), 172.34 (C=O). Найдено, %: С 74.51, Н 5.09, N 6.15. $C_{28}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, %: С 74.65, Н 4.92, N 6.22. *M* 450.49.

(4-Метилфенил)[5-(4-метилфенил)изоксазол-3-ил]метил-5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXXV). Выход 87%, т. пл. 151-153°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1737 (C=O), 1616, 1597, 1571, 1514, 1466, 1440, 1410 (C=C, C=N), 1231, 1136 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.36 с (3H, CH_3), 2.38 с (3H, CH_3), 6.57 с (1H, CH), 6.98 с (1H_{изокс.}), 7.23 м (4H_{аром.}), 7.27 с (1H_{изокс.}), 7.48 м (5H_{аром.}), 7.64 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.80 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.40 (1C, CH_3), 21.65 (1C, CH_3), 71.85 (1C, CH), 97.70 (1CH_{изокс.}), 100.31 (1CH_{изокс.}), 125.98 (2CH_{аром.}), 126.11 (2CH_{аром.}), 127.26 (2CH_{аром.}), 129.32 (2CH_{аром.}), 129.77 (2CH_{аром.}), 129.80 (2CH_{аром.}), 131.05 (1CH_{аром.}), 124.54, 126.67, 133.73, 139.23, 140.89, 156.59, 158.98,

163.37, 171.07 ($9C_{\text{четв.}}$), 172.10 ($C=O$). Найдено, %: С 74.75, Н 5.20, N 6.36. $C_{28}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, %: С 74.65, Н 4.92, N 6.22. M 450.49.

(4-Метилфенил)[5-(4-метилфенил)изоксазол-3-ил]метил-5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXVI). Выход 71%, т. пл. 83-84°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740 ($C=O$), 1616, 1596, 1574, 1512, 1466, 1441, 1412 ($C=C$, $C=N$), 1231, 1135 ($C-O-C$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.36 с (3H, CH_3), 2.38 с (3H, CH_3), 2.41 с (3H, CH_3), 6.58 с (1H, CH), 6.92 с (1H_{изокс.}), 7.23 м (4H_{аром.}), 7.27 с (1H_{изокс.}), 7.28 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.49 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.64 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.69 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.37 (1C, CH_3), 21.61 (1C, CH_3), 21.67 (1C, CH_3), 71.77 (1C, CH), 97.69 (1CH_{изокс.}), 99.69 (1CH_{изокс.}), 125.95 (2CH_{аром.}), 126.01 (2CH_{аром.}), 127.24 (2CH_{аром.}), 129.74 (2CH_{аром.}), 129.77 (2CH_{аром.}), 129.96 (2CH_{аром.}), 123.95, 133.75, 138.14, 139.18, 140.85, 141.47, 156.50, 159.03, 163.39, 171.03 (10C_{четв.}), 172.27 ($C=O$). Найдено, %: С 75.11, Н 5.41, N 6.15. $C_{29}H_{24}N_2O_4$. Вычислено, %: С 74.98, Н 5.21, N 6.03. M 464.52.

Фенил(5-фенилизоксазол-3-ил)метил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XXXVII). Выход 82%, т. пл. 111-113°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1731 ($C=O$), 1613, 1591, 1573, 1494, 1465, 1449, 1426, 1406 ($C=C$, $C=N$), 1208, 1080 ($C-O-C$), 978, 833 ($C-Cl$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 6.60 с (1H, CH), 7.28 с (1H_{изокс.}), 7.42 м (6H_{аром.}), 7.60 м (2H_{аром.}), 7.73 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 72.05 (1C, CH), 98.29 (1CH_{изокс.}), 125.99 (2CH_{аром.}), 127.30 (2CH_{аром.}), 129.10 (4CH_{аром.}), 129.27 (1CH_{аром.}), 130.57 (1CH_{аром.}), 126.11, 127.12, 136.50, 150.99, 153.62, 157.87, 163.21 (7C_{четв.}), 170.88 ($C=O$). Найдено, %: С 55.94, Н 2.98, Cl 16.35, N 6.44, S 7.51. $C_{20}H_{12}Cl_2N_2O_3S$. Вычислено, %: С 55.70, Н 2.80, Cl 16.44, N 6.50, S 7.43. M 431.29.

(4-Метилфенил)(5-фенилизоксазол-3-ил)метил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XXXVIII). Выход 80%, т. пл. 102-103°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1739 ($C=O$), 1613, 1593, 1574, 1516, 1464, 1452, 1417, 1404 ($C=C$, $C=N$), 1208, 1080 ($C-O-C$), 979, 833 ($C-Cl$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.36 с (3H, CH_3), 6.60 с (1H, CH), 7.23 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.25 с (1H_{изокс.}), 7.43 м (3H_{аром.}), 7.49 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.74 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.38 (1C, CH_3), 72.07 (1C, CH), 98.31 (1CH_{изокс.}), 125.99 (2CH_{аром.}), 127.36 (2CH_{аром.}), 129.09 (2CH_{аром.}), 129.76 (2CH_{аром.}), 130.54 (1CH_{аром.}), 126.07, 127.18, 133.58, 139.26, 150.92, 153.73, 157.93, 163.34 (8C_{четв.}), 170.80 ($C=O$). Найдено, %: С 56.82, Н 3.37, Cl 16.15, N 6.19, S 7.31. $C_{21}H_{14}Cl_2N_2O_3S$. Вычислено, %: С 56.64, Н 3.17, Cl 15.92, N 6.29, S 7.20. M 445.32.

[5-(4-Метилфенил)изоксазол-3-ил]фенилметил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XXXIX). Выход 87%, т. пл. 125-127°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1743

(C=O), 1618, 1597, 1567, 1514, 1470, 1435, 1402 (C=C, C=N), 1210, 1081 (C-O-C), 979, 833 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.38 с (3H, CH₃), 6.55 с (1H, CH), 7.23 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.27 с (1H_{изокс.}), 7.38 дд (1H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.42 дд (2H_{аром.}, 3J 7.3 Гц), 7.60 м (2H_{аром.}), 7.63 д (2H_{аром.}, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.64 (1C, CH₃), 72.10 (1C, CH), 97.69 (1CH_{изокс.}), 125.95 (2CH_{аром.}), 127.32 (2CH_{аром.}), 129.09 (2CH_{аром.}), 129.25 (1CH_{аром.}), 129.79 (2CH_{аром.}), 124.45, 126.14, 136.57, 140.94, 151.00, 153.66, 157.89, 163.15 (8C_{четв.}), 171.10 (C=O). Найдено, %: C 56.79, H 3.29, Cl 16.12, N 6.35, S 7.29. C₂₁H₁₄Cl₂N₂O₃S. Вычислено, %: C 56.64, H 3.17, Cl 15.92, N 6.29, S 7.20. *M* 445.32.

4-(4,5-Дихлоризотиазол-3-карбоксиметил)-3-метоксибензил-5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XLIII). Выход 88%, т. пл. 162-163°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3141, 3063, 3024 (=C-H), 2947, 2921, 2854 (C-H), 1750, 1731 (C=O), 1610, 1594, 1509, 1470, 1446, 1423 (C=C, C=N), 1247, 1165, 1142 (C-O-C), 870, 821 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.41 с (3H, CH₃), 3.86 с (3H, CH₃), 5.43 с (2H, CH₂), 6.89 с (1H_{изокс.}), 7.12 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.14 с (1H_{аром.}), 7.21 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.29 д (2H_{аром.}, 3J 8.1 Гц), 7.70 д (2H_{аром.}, 3J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.71 (1C, CH₃), 56.25 (1C, OCH₃), 67.37 (1C, CH₂), 99.58 (1CH_{изокс.}), 113.11 (1CH_{аром.}), 121.35 (1CH_{аром.}), 122.96 (1CH_{аром.}), 126.06 (2CH_{аром.}), 130.00 (2CH_{аром.}), 124.03, 126.59, 134.69, 139.43, 141.49, 151.13, 151.25, 153.50, 156.75, 156.87 (10C_{четв.}), 160.07, 172.27 (2C=O). Масс-спектр: m/z 518 Найдено, %: C 53.65; H 3.19; Cl 13.22; N 5.21; S 5.87. C₂₃H₁₆Cl₂N₂O₆S. Вычислено, %: C 53.19; H 3.11; Cl 13.65; N 5.39; S 6.17. *M* 519.35.

4-(4,5-Дихлоризотиазол)-3-карбоксиокси-3-метоксибензил-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (XLIV). Выход 54%, т. пл. 137-138°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3016 (=C-H), 2941 (C-H), 1749, 1731 (C=O), 1608, 1513, 1461, 1407 (C=C, C=N), 1236, 1214, 1156 (C-O-C), 876, 839, 815 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.85 с (3H, CH₃), 5.42 с (2H, CH₂), 7.11 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц), 7.15 с (1H_{аром.}), 7.20 д (1H_{аром.}, 3J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.20 (1C, CH₃), 67.59 (1C, CH₂), 113.06 (1CH_{аром.}), 121.31 (1CH_{аром.}), 122.95 (1CH_{аром.}), 125.93, 126.55, 134.53, 139.39, 150.91, 151.10, 151.20, 153.43, 154.08 (9C_{четв.}), 156.80, 158.97 (2C=O). Масс-спектр: m/z 512 Найдено, %: C 37.79; H 1.73; Cl 27.13; N 5.01; S 11.94. C₁₆H₈Cl₄N₂O₅S₂. Вычислено, %: C 37.37; H 1.57; Cl 27.58; N 5.45; S 12.47. *M* 514.19.

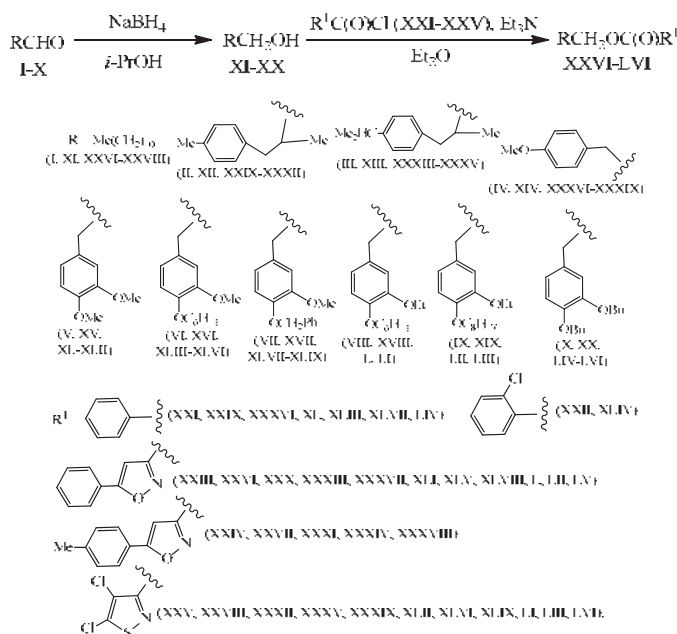
Более подробно материалы подглавы 7.5. изложены в работах [442, 452].

7.6. Сложные эфиры бензойных, 5-арилизоксазол-3- и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновых кислот

Алифатические и замещенные ароматические альдегиды: лауриновый альдегид (*n*-додеканаль) (I), жасморанг [2-метил-3-(4-метилфенил)пропаналь] (II), цикламенальдегид [2-(4-изопропилбензил)пропаналь] (III), анисовый альдегид (4-метоксибензальдегид) (IV), вератровый альдегид (3,4-диметоксибензальдегид) (V), 4-(*n*-гексилокси)-3-метоксибензальдегид (VI), 4-бензилокси-3-метоксибензальдегид (VII), 4-(*n*-гексилокси)-3-этоксibenзальдегид (VIII), 4-(*n*-октилокси)-3-этоксibenзальдегид (IX), 3,4-ди(*n*-бутилокси)бензальдегид (X) присутствуют в эфирных маслах некоторых растений и широко используются в парфюмерной промышленности в качестве душистых веществ [6], а также могут служить доступными исходными соединениями для их химической модификации с целью синтеза биологически активных соединений.

Является актуальной разработка методов синтеза сложных эфиров бензойной, 2-хлорбензойной, 5-фенил-, 5-толилизоксазол-3-карбоновой и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислот (XXI-XXV) и ряда алифатических и замещенных ароматических спиртов (XI-XX), полученных восстановлением доступных альдегидов (I-X). Восстановление альдегидов (I-X) в спирты (XI-XX) проводили с помощью боргидрида натрия в среде пропан-2-ола. Выход спиртов (XI-XX) составлял 68-84%. Этерификацией алифатических и замещенных ароматических спиртов (XI-XX) хлорангидридами бензойной (XXI), 2-хлорбензойной (XXII), 5-фенилизоксазол-3-карбоновой (XXIII), 5-толилизоксазол-3-карбоновой (XXIV) или 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой (XXV) кислот в среде абсолютного диэтилового эфира в присутствии триэтиламина были синтезированы соответствующие сложные эфиры (XXVI-LVI) с выходом 88-92%.

Физико-химические характеристики спиртов (XI, XIV, XV) соответствовали приведенным в литературе [208]. Состав и строение остальных синтезированных соединений (XII, XIII, XVI-XX, XXVI-LVI) доказано данными элементного анализа и хромато-масс-спектрометрии, они представляют собой бесцветные или слабо окрашенные жидкости или кристаллические вещества, не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений, их строение доказано данными элементного анализа (**Таблица 41**).



Данные спектров ИК и ЯМР ^1H соединений (XII, XIII, XVI-XX, XXVI-LVI) подтверждают их строение (Таблица 42) – приведены только характеристические полосы поглощения и сигналы протонов функциональных групп. Сложные эфиры (XXVI-LVI) представляют интерес для исследования их биологической активности, вызванной присутствием в их молекулах ароматических и гетероциклических фрагментов, с целью выявления корреляции между проявляемой биологической активностью и органолептическим анализом запахов и ароматов исходных альдегидов (I-X), что является одним из новых и перспективных подходов к созданию эффективных препаратов медицинского и сельскохозяйственного назначения [362].

Восстановление альдегидов (I-X) в спирты (XI-XX). К раствору 10 ммоль соответствующего альдегида (I-X) в 50 мл сухого пропан-2-ола прибавляли 10 ммоль боргидрида натрия и перемешивали 4 ч. Далее реакционную смесь выливали в воду, продукт восстановления экстрагировали эфиром, экстракт сушили сульфатом натрия. Растворитель полностью отгоняли на ротаторном испарителе, остаток очищали перекристаллизацией из смеси эфир-гексан = 2:1, или хроматографически на силикагеле 100-400 мкм, элюент - эфир-гексан = 2:1.

Таблица 41.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений (XII, XIII, XVI-XX, XXVI-LVI).

№	Выход, %	Т. пл., °C		Найдено, %				
		d_{20}^{20}	n_D^{20}	C	H	Cl	N	S
XII	79	0.9974	1.5185	80.67	9.95	—	—	—
XIII	68	0.9292	1.5120	81.44	10.63	—	—	—
XVI	84	41-42	—	70.80	9.45	—	—	—
XVII	82	64-65	—	74.08	6.72	—	—	—
XVIII	70	20-21	—	71.77	9.55	—	—	—
XIX	76	22-23	—	73.14	10.24	—	—	—
XX	83	34-35	—	71.73	9.70	—	—	—
XXVI	89	46-47	—	74.25	8.99	—	3.58	—
XXVII	92	52-53	—	74.73	9.12	—	3.46	—
XXVIII	90	32-33	—	52.84	7.03	19.10	3.46	8.29
XXIX	90	1.0145	1.5495	80.91	7.35	—	—	—
XXX	92	56-57	—	75.64	6.50	—	3.87	—
XXXI	91	36-37	—	75.89	6.74	—	3.65	—
XXXII	88	1.2350	1.5690	52.68	4.15	20.27	3.84	8.86
XXXIII	88	52-53	—	76.42	7.16	—	—	—
XXXIV	90	54-55	—	76.67	7.38	—	3.49	—
XXXV	91	1.3425	1.5545	55.12	5.25	18.79	3.32	8.16
XXXVI	89	1.0345	1.5695	74.66	6.01	—	—	—
XXXVII	89	77-78	—	70.10	4.98	—	4.08	—
XXXVIII	88	104-105	—	70.87	5.43	—	4.14	—
XXXIX	90	55-56	—	45.69	3.02	21.95	4.06	9.88
XL	89	1.0452	1.5685	70.78	6.24	—	—	—
XLI	88	82-83	—	67.41	5.25	—	3.76	—
XLII	89	83-84	—	45.10	3.37	20.00	3.65	8.85
XLIII	90	1.0108	1.5415	73.82	7.79	—	—	—
XLIV	89	1.0234	1.5505	67.29	6.88	9.65	—	—
XLV	90	63-64	—	70.85	6.18	—	3.11	—
XLVI	91	57-58	—	52.08	5.23	16.56	3.05	7.28
XLVII	90	55-56	—	76.24	5.90	—	—	—
XLVIII	88	111-112	—	72.60	5.27	—	3.11	—
XLIX	88	88-89	—	53.99	3.86	16.35	2.94	7.20
LI	90	73-74	—	71.26	7.14	—	3.10	—
LII	91	57-58	—	53.05	5.21	16.04	3.00	7.11
LIII	89	55-56	—	55.07	6.07	15.12	2.85	—
LIV	90	28-29	—	74.62	8.16	—	—	—
LV	92	86-87	—	71.28	7.12	—	3.03	—
LVI	89	67-68	—	52.98	5.08	16.10	2.91	7.23

Продолжение таблицы 41.

№	Формула	Вычислено, %					[M]	M
		C	H	Cl	N	S		
XII	C ₁₇ H ₁₈ O	80.44	9.82	—	—	—	164	164.24
XIII	C ₁₅ H ₁₆ O	81.20	10.48	—	—	—	192	192.30
XVI	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	70.56	9.30	—	—	—	238	238.32
XVII	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	73.75	6.60	—	—	—	244	244.29
XVIII	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	71.39	9.59	—	—	—	252	252.35
XIX	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	72.82	10.06	—	—	—	280	280.40
XX	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	71.39	9.59	—	—	—	252	252.35
XXVI	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	73.91	8.74	—	3.92	—	357	357.49
XXVII	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	74.36	8.95	—	3.77	—	371	371.51
XXVIII	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ S	52.46	6.88	19.35	3.82	8.75	365	366.35
XXIX	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	80.56	7.51	—	—	—	268	268.15
XXX	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	75.20	6.31	—	4.18	—	335	335.40
XXXI	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	75.62	6.63	—	4.01	—	349	349.42
XXXII	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ S	52.33	4.39	20.60	4.07	9.31	343	344.26
XXXIII	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	76.01	6.93	—	—	—	363	363.45
XXXIV	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	76.36	7.21	—	3.71	—	277	377.48
XXXV	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ S	54.84	5.14	19.04	3.76	8.61	371	372.31
XXXVI	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	74.36	5.82	—	—	—	242	242.27
XXXVII	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	69.89	4.89	—	4.53	—	309	309.32
XXXVIII	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	70.58	5.30	—	4.33	—	323	323.34
XXXIX	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ S	45.30	2.85	22.29	4.40	10.08	317	318.18
XL	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	70.57	5.92	—	—	—	272	272.30
XLI	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	67.25	5.05	—	4.13	—	339	339.34
XLII	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ S	44.84	3.18	20.36	4.02	9.21	347	348.20
XLIII	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	73.66	7.65	—	—	—	342	342.43
XLIV	C ₁₀ H ₁₀ ClO ₂	66.93	6.69	9.41	—	—	376	376.87
XLV	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	70.40	6.65	—	3.42	—	409	409.47
XLVI	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ S	51.68	5.06	16.95	3.35	7.66	417	418.33
XLVII	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	75.84	5.79	—	—	—	348	348.39
XLVIII	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	72.28	5.10	—	3.37	—	415	415.44
XLIX	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ S	53.78	3.56	16.71	3.30	7.56	423	424.30
LI	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	70.90	6.90	—	3.31	—	423	423.50
LII	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ S	52.78	5.36	16.40	3.24	7.42	431	432.36
LIII	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	71.82	7.37	—	3.10	—	451	451.55
LIV	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ S	54.78	5.91	15.40	3.04	6.96	459	460.41
LV	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	74.13	7.92	—	—	—	356	356.46
LVI	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	70.90	6.90	—	3.31	—	423	423.50
LVI	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ S	52.78	5.36	16.40	3.24	7.42	431	432.36

Таблица 42.

Данные спектров ИК и ЯМР ^1H соединений (XII-XX, XXVI-LVI).

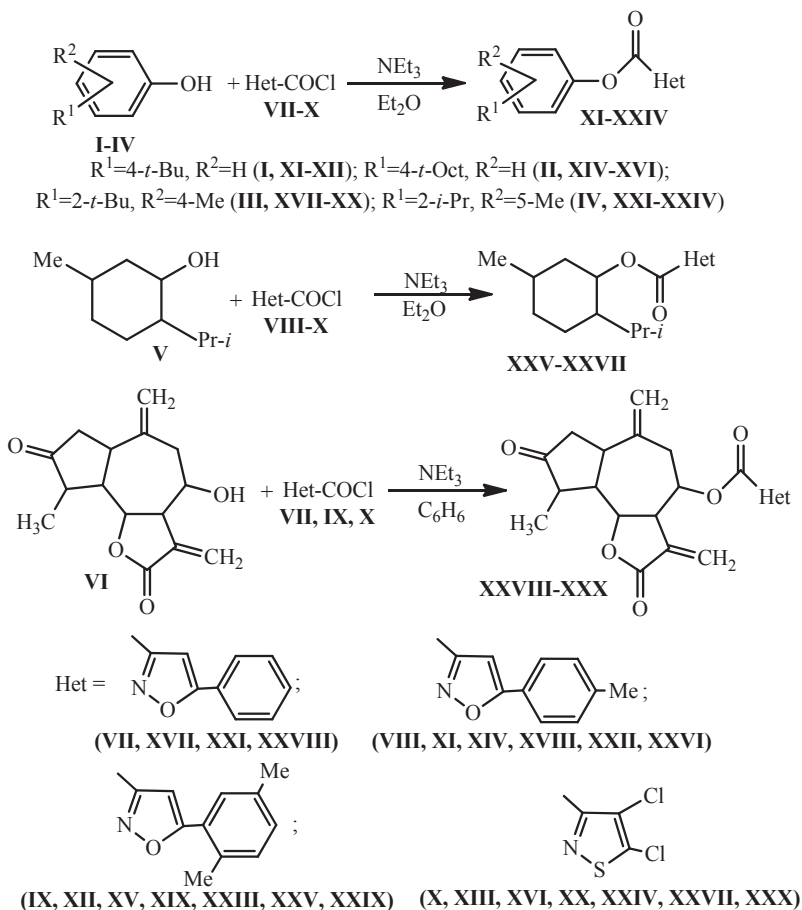
№	ИК спектр, v , cm^{-1}
XII	3343 (OH); 1515 (Ar); 1035 (C–O)
XIII	3333 (OH); 1512 (Ar); 1035 (C–O)
XIV	3384 (OH); 1612, 1514 (Ar); 1251, 1180, 1033 (C–O)
XV	3477, 3386 (OH); 1608, 1594, 1516 (Ar); 1262, 1237, 1155, 1138, 1027 (C–O)
XVI	3418 (OH); 1608, 1592, 1515 (Ar); 1263, 1236, 1159, 1138, 1036 (C–O)
XVII	3410 (OH); 1609, 1590, 1515 (Ar); 1260, 1235, 1160, 1134, 1032, 1004 (C–O)
XVIII	3405 (OH); 1607, 1591, 1514 (Ar); 1261, 1234, 1164, 1137, 1045 (C–O)
XIX	3335, 3252 (OH); 1606, 1591, 1517 (Ar); 1258, 1234, 1136, 1041 (C–O)
XX	3414 (OH); 1608, 1592, 1515 (Ar); 1263, 1236, 1165, 1136, 1066, 1025 (C–O)
XXVI	3150 (CH_{H_2}); 1737, 1728 (C=O); 1611, 1589, 1571 (Ar); 1449 (C=N); 1246, 1144 (C–O)
XXVII	3138 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1728 (C=O); 1616 (Ar); 1449 (C=N); 1245, 1140 (C–O)
XXVIII	1728 (C=O); 1228, 1084 (C–O)
XXIX	1720 (C=O); 1600, 1585, 1515 (Ar); 1274, 1213, 1112 (C–O)
XXX	3134 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1729 (C=O); 1612, 1585, 1572, 1514 (Ar); 1254, 1146, 1005 (C–O)
XXXI	3139 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1733 (C=O); 1616, 1595, 1574, 1513 (Ar); 1240, 1140, 1005 (C–O)
XXXII	1735 (C=O); 1515 (Ar); 1223, 1084, 986 (C–O)
XXXIII	1732 (C=O); 1612, 1591, 1573, 1512 (Ar); 1239, 1140, 1004 (C–O)
XXXIV	3140 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1733 (C=O); 1615, 1595, 1572, 1511 (Ar); 1240, 1139, 1004 (C–O)
XXXV	1736 (C=O); 1512 (Ar); 1223, 1084, 986 (C–O)
XXXVI	1717 (C=O); 1613, 1601, 1585, 1515 (Ar); 1272, 1249, 1175, 1109, 1070, 1035, 1027 (C–O)
XXXVII	3129 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1727 (C=O); 1613, 1571, 1516 (Ar); 1257, 1231, 1182, 1137, 1032, 1005, 979 (C–O)
XXXVIII	3138 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1727 (C=O); 1613, 1515 (Ar); 1256, 1232, 1179, 1135, 1035, 1006, 980 (C–O)
XXXIX	1727 (C=O); 1614, 1582, 1516 (Ar); 1239, 1228, 1176, 1085, 1034, 971 (C–O)
XL	1718 (C=O); 1598, 1518 (Ar); 1266, 1213, 1161, 1141, 1109, 1070, 1028 (C–O)
XLI	3130 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1730 (C=O); 1611, 1595, 1573, 1525 (Ar); 1241, 1166, 1136, 1037, 1022, 1001 (C–O)
XLII	1724 (C=O); 1593, 1519 (Ar); 1256, 1225, 1138, 1092, 1031, 1012, 969 (C–O)
XLIII	1719 (C=O); 1595, 1516 (Ar); 1267, 1238, 1213, 1164, 1140, 1109, 1070, 1038 (C–O)
XLIV	1729 (C=O); 1608, 1592, 1517 (Ar); 1290, 1266, 1249, 1164, 1139, 1121, 1075, 1049, 1040 (C–O)
XLV	3130 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1727 (C=O); 1607, 1592, 1573, 1518 (Ar); 1274, 1253, 1234, 1138, 1027, 993 (C–O)
XLVI	1731 (C=O); 1593, 1519 (Ar); 1260, 1217, 1164, 1139, 1085, 1037, 1022, 993, 965 (C–O)
XLVII	1716 (C=O); 1595, 1515 (Ar); 1267, 1233, 1162, 1140, 1109, 1070, 1025 (C–O)
XLVIII	3132 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1729 (C=O); 1609, 1590, 1581, 1518 (Ar); 1253, 1227, 1167, 1130, 1028, 1000, 986 (C–O)
XLIX	1723 (C=O); 1608, 1593, 1517 (Ar); 1270, 1233, 1165, 1147, 1083, 1036, 1012, 973 (C–O)
L	3133 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1729 (C=O); 1608, 1591, 1573, 1519 (Ar); 1274, 1260, 1235, 1136, 1040, 995 (C–O)
LI	1727 (C=O); 1608, 1594, 1522 (Ar); 1273, 1239, 1178, 1145, 1085, 1050, 973 (C–O)
LII	3133 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1729 (C=O); 1606, 1592, 1573, 1518 (Ar); 1274, 1254, 1232, 1137, 1043, 999 (C–O)
LIII	1726 (C=O); 1607, 1594, 1523 (Ar); 1274, 1239, 1179, 1146, 1084, 1052, 972 (C–O)
LIV	1717, 1708 (C=O); 1594, 1515 (Ar); 1275, 1266, 1241, 1179, 1140, 1118, 1068, 1026, 972 (C–O)
LV	3133 ($\text{CH}_{\text{H}_2\text{OCC}}$); 1728 (C=O); 1608, 1591, 1576, 1520 (Ar); 1276, 1258, 1235, 1135, 1069, 1024, 999, 978 (C–O)
LVI	1726 (C=O); 1608, 1594, 1522 (Ar); 1275, 1241, 1178, 1145, 1083, 1070, 1041, 972 (C–O)

Продолжение таблицы 42.

№	ЯМР ¹ H спектр, δ, м.д.
XII	0.94 д (3H, Me), 2.36 с (3H, <u>MeC₆H₄</u>), 3.51 д (2H, CH ₂ O), 7.11 с (4H, C ₆ H ₄)
XIII	0.95 д (3H, Me), 1.29 д (6H, Me ₂ C), 3.52 д (2H, CH ₂ O), 7.16 с (4H, C ₆ H ₄)
XIV	3.82 с (3H, Me), 4.63 с (2H, CH ₂ O)
XV	3.71 с (6H, 2Me), 4.42 с (2H, CH ₂ O)
XVI	0.91 т (3H, Me), 3.88 с (3H, MeO), 4.61 д (2H, CH ₂ O)
XVII	3.89 с (3H, MeO), 4.60 д (2H, CH ₂ O), 5.15 с (2H, Ph <u>CH₂</u> O)
XVIII	0.90 т (3H, Me), 4.44 с (2H, CH ₂ O)
XIX	0.89 т (3H, Me), 4.60 с (2H, CH ₂ O)
XX	0.98 т (6H, 2Me), 4.00 т (4H, 2CH ₂ O), 4.56 д (2H, CH ₂ O)
XXVI	0.95 т (3H, Me), 4.42 т (2H, CH ₂ O), 6.92 с (1H, CH _{изокс})
XXVII	0.96 т (3H, Me), 3.93 с (3H, Me), 4.42 т (2H, CH ₂ O), 7.02 с (1H, CH _{изокс})
XXVIII	0.95 т (3H, Me), 4.42 т (2H, CH ₂ O)
XXIX	1.06 д (3H, Me), 2.35 с (3H, <u>MeC₆H₄</u>), 4.23 д (2H, CH ₂ O), 7.12 с (4H, C ₆ H ₄)
XXX	1.04 д (3H, Me), 2.32 с (3H, <u>MeC₆H₄</u>), 4.28 д (2H, CH ₂ O), 6.82 с (1H, CH _{изокс}), 7.10 с (4H, C ₆ H ₄)
XXXI	1.04 д (3H, Me), 2.32 с и 2.43 с (2(3H, <u>MeC₆H₄</u>), 4.27 д (2H, CH ₂ O), 6.83 с (1H, CH _{изокс}), 7.10 с (4H, C ₆ H ₄)
XXXII	1.04 д (3H, Me), 2.32 с (3H, <u>MeC₆H₄</u>), 4.32 д (2H, CH ₂ O), 7.09 с (4H, C ₆ H ₄)
XXXIII	1.05 д (3H, Me), 1.24 д (6H, Me ₂ C), 4.29 д (2H, CH ₂ O), 7.14 с (4H, C ₆ H ₄)
XXXIV	1.05 д (3H, Me), 1.24 д (6H, Me ₂ C), 2.43 с (3H, <u>MeC₆H₄</u>), 4.27 д (2H, CH ₂ O), 6.85 с (1H, CH _{изокс}), 7.14 с (4H, C ₆ H ₄)
XXXV	1.02 д (3H, Me), 1.24 д (6H, Me ₂ C), 4.24 д (2H, CH ₂ O), 7.11 с (4H, C ₆ H ₄)
XXXVI	3.83 с (3H, Me), 5.32 с (2H, CH ₂ O)
XXXVII	3.83 с (3H, Me), 5.39 с (2H, CH ₂ O), 6.91 с (1H, CH _{изокс})
XXXVIII	3.82 с (3H, MeO), 3.94 с (3H, Me), 5.38 с (2H, CH ₂ O), 6.86 с (1H, CH _{изокс})
XXXIX	3.82 с (3H, Me), 5.38 с (2H, CH ₂ O)
XL	3.90 с и 3.91 с (6H, 2Me), 5.31 с (2H, CH ₂ O)
XLI	3.90 с и 3.92 с (6H, 2Me), 5.39 с (2H, CH ₂ O), 6.92 с (1H, CH _{изокс})
XLII	3.89 с (6H, 2Me), 5.37 с (2H, CH ₂ O)
XLIII	0.91 т (3H, Me), 3.87 с (3H, MeO), 5.30 с (2H, CH ₂ O)
XLIV	0.89 т (3H, Me), 3.85 с (3H, MeO), 5.29 с (2H, CH ₂ O)
XLV	0.88 т (3H, Me), 3.90 с (3H, MeO), 5.38 с (2H, CH ₂ O), 6.92 с (1H, CH _{изокс})
XLVI	0.90 т (3H, Me), 3.88 с (3H, MeO), 5.37 с (2H, CH ₂ O)
XLVII	3.92 с (6H, 2Me), 5.18 с и 5.31 с (2(2H, CH ₂ O)
XLVIII	3.93 с (6H, 2Me), 5.18 с и 5.37 с (2(2H, CH ₂ O), 6.92 с (1H, CH _{изокс})
XLIX	3.90 с (6H, 2Me), 5.16 с и 5.36 с (2(2H, CH ₂ O)
L	0.91 т (3H, Me), 5.36 с (2H, CH ₂ O), 6.92 с (1H, CH _{изокс})
LI	0.91 т (3H, Me), 5.36 с (2H, CH ₂ O)
LII	0.91 т (3H, Me), 5.36 с (2H, CH ₂ O), 6.92 с (1H, CH _{изокс})
LIII	0.89 т (3H, Me), 5.36 с (2H, CH ₂ O)
LIV	0.99 т (6H, 2Me), 4.02 т (4H, 2CH ₂), 5.29 с (2H, CH ₂ O)
LV	0.98 т (6H, 2Me), 4.03 т (4H, 2CH ₂), 5.36 с (2H, CH ₂ O), 6.92 с (1H, CH _{изокс})
LVI	0.98 т (6H, 2Me), 4.01 т (4H, 2CH ₂), 5.35 с (2H, CH ₂ O)

Сложные эфиры (XXVI-LVI). К 10 ммоль спирта (XI-XX) и 10 ммоль сухого триэтиламина, растворенных в 50 мл сухого диэтилового эфира при перемешивании добавляли порциями 10 ммоль соответствующего хлорангидрида карбоновой кислоты (XXI-XXV), использовали соотношение реагентов 1:1:1. Реакционную смесь оставляли на 24 ч при 20-23°C, образовавшийся осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровывали и промывали небольшим количеством эфира. Эфирный раствор промывали водой и 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия. Растворитель удаляли.

Сложные эфиры азолкарбоновых кислот проявляют различные виды биологической активности, а фрагменты спиртов и фенолов как природного, так и синтетического происхождения служат трейлерами для адресной доставки фармакофорных гетероциклических соединений в целевые клетки-мишени. Синтез и изучение противоопухолевой активности такого типа производных *l*-ментола, гроссегмина и тимола, полученных по методикам, полностью аналогичным вышеприведенным, является актуальным и перспективным.



Разработан метод синтеза сложных эфиров 5-фенил- (**VII, XVII, XXI, XXVIII**), 5-толил- (**VIII, XI, XIV, XVIII, XXII, XXVI**), 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоновой (**IX, XII, XV, XIX, XXIII, XXV, XXIX**) и

4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислот (X, XIII, XVI, XX, XXIV, XXVII, XXX) и ряда природных спиртов: *l*-ментола (V), гроссгемина (VI); фенола – тимола (IV) и его синтетических аналогов – 4-*трет*-бутил- (I), 4-*трет*-октилфенола (II) и 2-*трет*-бутил-4-метилфенола (III). Сложные эфиры (XI-XXX) получали взаимодействием хлорангидридов азолкарбоновых кислот (VII-X) со спиртами или фенолами (I-VI) в присутствии триэтиламина в среде сухого эфира или бензола. Выход соединений (XI-XXX) составлял 77-94%.

Синтез сложных эфиров (XI-XXVII). К раствору 10 ммоль спиртов I-V в 50 мл сухого диэтилового эфира добавляли при перемешивании 10 ммоль соответствующего хлорангидрида VII-X и 10 ммоль безводного триэтиламина. Смесь перемешивали 5 ч при 23°C, отфильтровывали осадок гидрохлорида триэтиламина. Для сложных эфиров XI-XXI и XXV-XXVII фильтрат упаривали до 10 мл, добавляли 20 мл гексана и охлаждали до -10°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме. В случае эфиров XXII-XXIV эфирный раствор упаривали на воздухе.

4-(*трет*-Бутил)фенил 5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат XI. Выход 79%, т.пл. 153-155°C. ИК спектр, см⁻¹: 3139 (C=СНизокс.), 3061, 3040, 3029, 2961, 2916, 2866 (C-H), 1745 (C=O), 1613, 1593, 1566, 1511, 1444, 1409 (C=C, C=N), 1236, 1173 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.35 с (9H, 3Me), 2.42 с (3H, Me), 7.00 с (1H, C=СНизокс.), 7.20 д (2Наром., ³J 8.7 Гц), 7.30 д (2Наром., ³J 8.1 Гц), 7.45 д (2Наром., ³J 8.7 Гц), 7.73 д (2Наром., ³J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.65 (1C, CH₃), 31.51 (3C, 3CH₃), 99.80 (1C, СНизокс.), 120.82 (2СНаром.), 126.02 (2СНаром.), 126.62 (2СНаром.), 129.97 (2СНаром.), 34.66, 123.93, 141.49, 147.89, 149.45, 156.64, 158.81 (7Счетв.), 172.38 (1C, C=O). Найдено, %: C 75.33; H 6.20; N 4.21. [M]⁺ 335. C₂₁H₂₁NO₃. Вычислено, %: C 75.20; H 6.31; N 4.18. M 335.40.

4-(*трет*-Бутил)фенил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат XII. Выход 77%, т.пл. 97-99°C. ИК спектр, см⁻¹: 3172 (C=СНизокс.), 3046, 3026, 2960, 2949, 2928, 2904, 2865 (C-H), 1739 (C=O), 1574, 1504, 1456, 1413 (C=C, C=N), 1236, 1182 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.35 с (9H, 3Me), 2.39 с (3H, Me), 2.51 с (3H, Me), 6.96 с (1H, C=СНизокс.), 7.20 д (2Наром., ³J 8.8 Гц), 7.22 м (2Наром.), 7.46 д (2Наром., ³J 8.8 Гц), 7.60 с (1Наром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.97 (1C, CH₃), 21.08 (1C, CH₃), 31.51 (3C, 3CH₃), 103.29 (1C, СНизокс.), 120.82 (2СНаром.), 126.63 (2СНаром.), 129.07 (1СНаром.), 131.60 (1СНаром.), 131.63 (1СНаром.), 34.67, 125.88, 133.42, 136.16, 147.89, 149.48, 156.35, 158.89 (8Счетв.),

172.41 (1C, C=O). Найдено, %: C 75.80; H 6.46; N 4.02. $[M]^+$ 349. $C_{22}H_{23}NO_3$. Вычислено, %: C 75.62; H 6.63; N 4.01. M 349.42.

4-(трет-Бутил)фенил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат XIII. Выход 83%, т.пл. 89-90°C. ИК спектр, cm^{-1} : 3074, 3061, 3044, 2956, 2906, 2870 (C-H), 1743 (C=O), 1600, 1508, 1494, 1477, 1470, 1400 (C=C, C=N), 1207, 1197 (C-O-C), 964, 843 (C-Cl). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.39 с (9H, 3Me), 7.19 д (2Наром., 3J 8.8 Гц), 7.45 д (2Наром., 3J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 31.52 (3C, 3CH₃), 120.79 (2СНаром.), 126.63 (2СНаром.), 34.68, 126.35, 147.91, 149.54, 151.05, 153.87 (6Счетв.), 157.72 (1C, C=O). Найдено, %: C 50.99; H 3.68; Cl 21.35; N 4.30; S 9.64. $[M]^+$ 329. $C_{14}H_{13}Cl_2NO_2S$. Вычислено, %: C 50.92; H 3.97; Cl 21.47; N 4.24; S 9.71. M 330.23.

4-(2,4,4-Триметилпентан-2-ил)фенил 5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат XVI. Выход 90%, т.пл. 130-131°C. ИК спектр, cm^{-1} : 3130 (C=СНизокс.), 3077, 3036, 2951, 2907, 2863 (C-H), 1759 (C=O), 1613, 1593, 1586, 1567, 1509, 1446, 1411 (C=C, C=N), 1229, 1178 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.74 с (9H, 3Me), 1.39 с (6H, 2Me), 1.76 с (2H, CH₂), 2.42 с (3H, Me), 6.99 с (1H, C=СНизокс.), 7.19 д (2Наром., 3J 8.8 Гц), 7.31 д (2Наром., 3J 8.1 Гц), 7.44 д (2Наром., 3J 8.8 Гц), 7.73 д (2Наром., 3J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.69 (1C, CH₃), 31.66 (2C, 2CH₃), 31.92 (3C, 3CH₃), 57.19 (1C, CH₂), 99.80 (1C, СНизокс.), 120.58 (2СНаром.), 126.05 (2СНаром.), 127.41 (2СНаром.), 130.00 (2СНаром.), 32.51, 38.60, 123.97, 141.52, 147.85, 148.55, 156.71, 158.73 (8Счетв.), 172.40 (1C, C=O). Найдено, %: C 76.82; H 7.38; N 3.64. $[M]^+$ 391. $C_{25}H_{29}NO_3$. Вычислено, %: C 76.70; H 7.47; N 3.58. M 391.50.

4-(2,4,4-Триметилпентан-2-ил)фенил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат XV. Выход 92%, т.пл. 106-107°C. ИК спектр, cm^{-1} : 3186 (C=СНизокс.), 3085, 3051, 3029, 3003, 2977, 2954, 2893, 2972, 2830 (C-H), 1758 (C=O), 1602, 1577, 1508, 1484, 1465, 1422 (C=C, C=N), 1222, 1180 (C-O-C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.76 с (9H, 3Me), 1.40 с (6H, 2Me), 1.77 с (2H, CH₂), 2.39 с (3H, Me), 2.50 с (3H, Me), 6.95 с (1H, C=СНизокс.), 7.20 м (2Наром.), 7.21 д (2Наром., 3J 8.8 Гц), 7.45 д (2Наром., 3J 8.8 Гц), 7.60 с (1Наром.). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.94 (1C, CH₃), 21.05 (1C, CH₃), 31.61 (2C, 2CH₃), 31.87 (3C, 3CH₃), 57.13 (1C, CH₂), 103.21 (1C, СНизокс.), 120.54 (2СНаром.), 127.35 (2СНаром.), 129.01 (1СНаром.), 131.56 (2СНаром.), 32.45, 38.52, 125.87, 133.34, 136.09, 147.83, 148.45, 156.36, 158.71 (9Счетв.), 172.29 (1C, C=O). Найдено, %: C 77.11; H 7.60; N 3.54. $[M]^+$ 405. $C_{26}H_{31}NO_3$. Вычислено, %: C 77.01; H 7.71; N 3.45. M 405.53.

4-(2,4,4-Триметилпентан-2-ил)фенил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат XVI. Выход 83%, т.пл. 35-36°C. ИК спектр, см⁻¹: 3060, 3043, 2955, 2903, 2874 (C-H), 1752 (C=O), 1601, 1592, 1506, 1482, 1474, 1468, 1395 (C=C, C=N), 1209, 1195 (C-O-C), 964, 839 (C-Cl). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.72 с (9H, 3Me), 1.37 с (6H, 2Me), 1.74 с (2H, CH₂), 7.17 д (2Наром., ³J 8.8 Гц), 7.42 д (2Наром., ³J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 31.63 (2C, 2CH₃), 31.88 (3C, 3CH₃), 57.08 (1C, CH₂), 120.48 (2СНаром.), 127.31 (2СНаром.), 32.42, 38.51, 126.26, 147.81, 148.46, 150.92, 153.79 (7Счетв.), 157.49 (1C, C=O). Найдено, %: C 56.14; H 5.31; Cl 18.23; N 3.67; S 8.20. $[M]^+$ 385. C₁₈H₂₁Cl₂NO₂S. Вычислено, %: C 55.96; H 5.48; Cl 18.35; N 3.63; S 8.30. *M* 386.34.

2-(трет-Бутил)-4-метилфенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат XVII. Выход 82%, т.пл. 105-106°C. ИК спектр, см⁻¹: 3132 (C=СНизокс.), 3058, 3037, 3002, 2953, 2924, 2868 (C-H), 1732 (C=O), 1617, 1590, 1570, 1494, 1483, 1460, 1444, 1437 (C=C, C=N), 1232, 1185 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.42 с (9H, 3Me), 2.38 с (3H, Me), 7.08 с (1H, C=СНизокс.), 7.09 м (2Наром.), 7.26 с (1Наром.), 7.52 м (3Наром.), 7.86 м (2Наром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.42 (1C, CH₃), 30.43 (3C, 3CH₃), 100.38 (1C, СНизокс.), 123.51 (1СНаром.), 126.12 (2СНаром.), 127.66 (1СНаром.), 128.31 (1СНаром.), 129.36 (2СНаром.), 131.11 (1СНаром.), 34.64, 126.68, 136.07, 140.97, 146.46, 156.95, 159.11 (7Счетв.), 172.29 (1C, C=O). Найдено, %: C 75.42; H 6.26; N 4.11. $[M]^+$ 335. C₂₁H₂₁NO₃. Вычислено, %: C 75.20; H 6.31; N 4.18. *M* 335.40.

2-(трет-Бутил)-4-метилфенил 5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат XVIII. Выход 88%, т.пл. 168-170°C. ИК спектр, см⁻¹: 3137 (C=СНизокс.), 3048, 3033, 3001, 2955, 2920, 2868 (C-H), 1741 (C=O), 1612, 1593, 1567, 1508, 1495, 1480, 1461, 1440, 1409 (C=C, C=N), 1233, 1188 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.46 с (9H, 3Me), 2.42 с (3H, Me), 2.46 с (3H, Me), 7.07 с (1H, C=СНизокс.), 7.12 м (2Наром.), 7.31 с (1Наром.), 7.34 д (2Наром., ³J 8.0 Гц), 7.77 д (2Наром., ³J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.37 (1C, CH₃), 21.65 (1C, CH₃), 30.41 (3C, 3CH₃), 99.78 (1C, СНизокс.), 123.50 (1СНаром.), 126.04 (2СНаром.), 127.65 (1СНаром.), 128.28 (1СНаром.), 129.99 (2СНаром.), 34.60, 123.91, 136.04, 140.96, 141.54, 146.44, 156.83, 159.30 (8Счетв.), 172.52 (1C, C=O). Найдено, %: C 75.88; H 6.41; N 4.02. $[M]^+$ 349. C₂₂H₂₃NO₃. Вычислено, %: C 75.62; H 6.63; N 4.01. *M* 349.42.

2-(трет-Бутил)-4-метилфенил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат XIX. Выход 87%, т.пл. 95-97°C. ИК спектр, см⁻¹: 3169 (C=СНизокс.),

3046, 3033, 2996, 2958, 2925, 2867 (C-H), 1749 (C=O), 1600, 1569, 1504, 1494, 1481, 1454 (C=C, C=N), 1228, 1185 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.42 с (9H, 3Me), 2.38 с (3H, Me), 2.40 с (3H, Me), 2.52 с (3H, Me), 6.97 с (1H, C=СНизокс.), 7.07 д (1Наром., 3J 8.1 Гц), 7.10 д (1Наром., 3J 8.1 Гц), 7.22 м (2Наром.), 7.26 м (1Наром.), 7.62 с (1Наром.). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.06 (1C, CH₃), 21.17 (1C, CH₃), 21.44 (1C, CH₃), 30.46 (3C, 3CH₃), 103.32 (1C, СНизокс.), 123.53 (1СНаром.), 127.67 (1СНаром.), 128.32 (1СНаром.), 129.16 (1СНаром.), 131.66 (2СНаром.), 34.67, 125.99, 133.48, 136.05, 136.22, 141.01, 146.51, 156.62, 159.27 (9Счетв.), 172.51 (1C, C=O). Найдено, %: C 76.31; H 6.67; N 3.77. $[M]^+$ 363. C₂₃H₂₅NO₃. Вычислено, %: C 76.01; H 6.93; N 3.85. M 363.45.

2-(трет-Бутил)-4-метилфенил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат ХХ.

Выход 92%, т.пл. 89-90°C. ИК спектр, см⁻¹: 3057, 3041, 2985, 2957, 2916, 2869 (C-H), 1749 (C=O), 1612, 1603, 1586, 1495, 1482, 1460 (C=C, C=N), 1217, 1192 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.42 с (9H, 3Me), 2.38 с (3H, Me), 7.06 д (1Наром., 3J 8.2 Гц), 7.10 дд (1Наром., 3J 8.2 Гц, 4J 1.7 Гц), 7.27 д (2Наром., 4J 1.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.33 (1C, CH₃), 30.37 (3C, 3CH₃), 123.44 (1СНаром.), 127.55 (1СНаром.), 128.17 (1СНаром.), 34.55, 126.30, 135.88, 140.93, 146.49, 150.93, 153.93 (7Счетв.), 158.01 (1C, C=O). Найдено, %: C 52.49; H 4.14; Cl 20.46; N 4.12; S 9.16. $[M]^+$ 343. C₁₅H₁₅Cl₂NO₂S. Вычислено, %: C 52.33; H 4.39; Cl 20.66; N 4.07; S 9.31. M 344.26.

2-Изопропил-5-метилфенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат ХХI.

Выход 94%, масло. ИК спектр, см⁻¹: 3133 (C=СНизокс.), 3060, 3040, 2964, 2928, 2871 (C-H), 1751 (C=O), 1613, 1593, 1572, 1506, 1447, 1417 (C=C, C=N), 1227, 1152 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.24 д (6H, 2Me, 3J 6.9 Гц), 2.37 с (3H, Me), 3.12 кв (1H, CH, 3J 6.9 Гц), 7.00 с (1Наром.), 7.07 с (1H, C=СНизокс.), 7.15 д (1Наром., 3J 8.0 Гц), 7.27 д (1Наром., 3J 8.0 Гц), 7.32 м (3Наром.), 7.87 м (2Наром.). Найдено, %: C 74.67; H 6.02; N 4.40. $[M]^+$ 321. C₂₀H₁₉NO₃. Вычислено, %: C 74.75; H 5.96; N 4.36. M 321.37.

2-Изопропил-5-метилфенил 5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат ХХII. Выход 93%, т.пл. 62-63°C. ИК спектр, см⁻¹: 3141 (C=СНизокс.), 3091, 3054, 3031, 2964, 2925, 2871 (C-H), 1751 (C=O), 1614, 1595, 1568, 1508, 1448, 1410 (C=C, C=N), 1227, 1151 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.25 д (6H, 2Me, 3J 6.9 Гц), 2.36 с (3H, Me), 2.43 с (3H, Me), 3.12 кв (1H, CH, 3J 6.9 Гц), 7.00 д (1Наром., 4J 0.8 Гц), 7.02 с (1H, C=СНизокс.), 7.11 дд (1Наром., 3J 8.0 Гц, 4J 0.8 Гц), 7.28 д (1Наром., 3J 8.0 Гц), 7.32 д (2Наром., 3J 8.0 Гц), 7.75 д (2Наром., 3J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ ,

м.д.: 20.98 (1C, CH₃), 21.67 (1C, CH₃), 23.20 (2C, 2CH₃), 27.36 (1C, CH), 99.79 (1C, СНизокс.), 122.59 (1СНаром.), 126.04 (2СНаром.), 126.86 (1СНаром.), 127.93 (1СНаром.), 130.00 (2СНаром.), 123.95, 136.95, 137.17, 141.54, 147.44, 156.54, 159.00 (7Счетв.), 172.47 (1C, C=O). Найдено, %: C 75.29; H 6.22; N 4.29. $[M]^+$ 335. C₂₁H₂₁NO₃. Вычислено, %: C 75.20; H 6.31; N 4.18. M 335.40.

2-Изопропил-5-метилфенил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат XXIII. Выход 78%, масло. ИК спектр, см⁻¹: 3138 (C=CHизокс.), 3083, 3052, 3027, 2963, 2926, 2870 (C-H), 1750 (C=O), 1621, 1576, 1506, 1454, 1420 (C=C, C=N), 1230, 1153 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.22 д (6H, 2Me, ³J 6.9 Гц), 2.26 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 2.39 с (3H, Me), 3.13 кв (1H, CH, ³J 6.9 Гц), 6.92 с (1H, C=CHизокс.), 6.96 с (1Наром.), 7.01 д (1Наром., ³J 8.0 Гц), 7.09 с (2Наром.), 7.20 д (1Наром., ³J 8.0 Гц), 7.51 с (1Наром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.51 (2C, 2CH₃), 20.65 (1C, CH₃), 22.82 (2C, CH₃CHCH₃), 27.09 (1C, CH), 102.87 (1C, СНизокс.), 122.29 (1СНаром.), 126.45 (1СНаром.), 127.55 (1СНаром.), 128.56 (1СНаром.), 131.27 (2СНаром.), 125.43, 132.97, 135.70, 136.51, 136.75, 147.19, 155.92, 158.67 (8Счетв.), 172.03 (1C, C=O). Найдено, %: C 75.55; H 6.70; N 4.08. $[M]^+$ 349. C₂₂H₂₃NO₃. Вычислено, %: C 75.62; H 6.63; N 4.01. M 349.42.

2-Изопропил-5-метилфенил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат XXIV. Выход 85%, масло. ИК спектр, см⁻¹: 3083, 3047, 3028, 2963, 2927, 2871 (C-H), 1751 (C=O), 1621, 1575, 1506, 1481, 1458, 1396 (C=C, C=N), 1240, 1198 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.24 д (6H, 2Me, ³J 6.9 Гц), 2.37 с (3H, Me), 3.12 кв (1H, CH, ³J 6.9 Гц), 7.00 с (1Наром.), 7.15 с (1Наром.), 7.30 д (1Наром., ³J 8.0 Гц). Найдено, %: C 52.48; H 4.26; Cl 20.54; N 4.15; S 9.23. $[M]^+$ 329. C₁₄H₁₃Cl₂NO₂S. Вычислено, %: C 52.33; H 4.39; Cl 20.66; N 4.07; S 9.31. M 330.23.

2-Изопропил-5-метилциклогексил 5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбоксилат XXV. Выход 83%, т.пл. 81-82°C. ИК спектр, см⁻¹: 3125 (C=CHизокс.), 3030, 2955, 2925, 2870, 2861 (C-H), 1723 (C=O), 1616, 1594, 1568, 1509, 1452, 1447, 1424 (C=C, C=N), 1250, 1139 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.80 д (3H, Me, ³J 6.9 Гц), 0.91 м (7H, 2Me, CH), 1.14 м (2H, CH₂), 1.56 м (2H, CH₂), 1.71 м (2H, CH₂), 1.97 м (1H, CH), 2.12 м (1H, CH), 2.38 с (3H, Me), 4.99 тд (1H, CH, ³J 10.9 Гц, 4.4 Гц), 6.85 с (1H, C=CHизокс.), 7.25 д (2Наром., ³J 8.2 Гц), 7.67 д (2Наром., ³J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 16.39 (1C, CH₃), 20.77 (1C, CH₃), 21.58 (1C, CH₃), 22.06 (1C, CH₃), 23.52 (1C, CH₂), 26.39 (1C, CH), 31.55 (1C, CH), 34.20 (1C, CH₂), 40.68 (1C, CH₂), 46.90 (1C, CH), 76.48 (1C, CH), 99.47 (1C, СНизокс.), 125.90 (2СНаром.), 129.86 (2СНаром.), 124.07, 141.20, 157.20, 159.80

(4Счетв.), 171.87 (1C, C=O). Найдено, %: C 73.66; H 7.89; N 4.06. C₂₁H₂₇NO₃. Вычислено, %: C 73.87; H 7.97; N 4.11.

2-Изопропил-5-метилциклогексил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат XXVI. Выход 85%, т.пл. 111-114°C. ИК спектр, см⁻¹: 3171 (C=CHизокс.), 3063, 3028, 2956, 2927, 2872, 2851 (C-H), 1729 (C=O), 1614, 1571, 1503, 1461, 1451, 1389 (C=C, C=N), 1248, 1150 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.80 д (3H, Me, ³J 6.9 Гц), 0.91 м (7H, 2Me, CH), 1.16 м (2H, CH₂), 1.58 м (2H, CH₂), 1.71 м (2H, CH₂), 1.99 м (1H, CH), 2.13 м (1H, CH), 2.33 с (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 5.01 тд (1H, CH, ³J 10.9 Гц, 4.4 Гц), 6.79 с (1H, C=CHизокс.), 7.15 м (2Hаром.), 7.51 с (1Hаром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 16.37 (1C, CH₃), 20.72 (1C, CH₃), 20.85 (1C, CH₃), 20.92 (1C, CH₃), 22.01 (1C, CH₃), 23.50 (1C, CH₂), 26.36 (1C, CH), 31.51 (1C, CH), 34.16 (1C, CH₂), 40.66 (1C, CH₂), 46.85 (1C, CH), 76.47 (1C, CH), 102.91 (1C, CHизокс.), 128.94 (1CHаром.), 131.35 (1CHаром.), 131.44 (1CHаром.), 125.99, 133.25, 135.93, 156.84, 159.85 (5Счетв.), 171.88 (1C, C=O). Найдено, %: C 74.47; H 8.05; N 3.98. C₂₂H₂₉NO₃. Вычислено, %: C 74.33; H 8.22; N 3.94.

2-Изопропил-5-метилциклогексил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат XXVII. Выход 81%, т.пл. 52-55°C. ИК спектр, см⁻¹: 2949, 2919, 2863, 2851 (C-H), 1721 (C=O), 1456, 1446, 1405 (C=C, C=N), 1218, 1181 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.72 д (3H, Me, ³J 6.9 Гц), 0.81 м (7H, 2Me, CH), 1.08 м (2H, CH₂), 1.53 м (2H, CH₂), 1.64 м (2H, CH₂), 1.80 м (1H, CH), 2.01 м (1H, CH), 4.86 тд (1H, CH, ³J 10.9 Гц, 4.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 16.69 (1C, CH₃), 21.03 (1C, CH₃), 22.36 (1C, CH₃), 23.48 (1C, CH₂), 26.38 (1C, CH), 31.47 (1C, CH), 34.17 (1C, CH₂), 40.81 (1C, CH₂), 47.01 (1C, CH), 76.35 (1C, CH), 124.37, 149.71, 157.48 (3Счетв.), 161.24 (1C, C=O). Найдено, %: C 50.30; H 5.88; Cl 21.00; N 4.21; S 9.47. C₁₄H₁₉Cl₂NO₂S. Вычислено, %: C 50.00; H 5.69; Cl 21.09; N 4.17; S 9.54.

Синтез сложных эфиров гроссегмина XXVIII-XX. Растворяли 10 ммоль гроссегмина **VI** в 60 мл сухого бензола при 60°C. Охлаждали раствор до 25°C, прибавляли 10 ммоль соответствующего хлорангидрида **VII**, **IX** или **X**, а затем 10 ммоль сухого триэтиламина. Смесь перемешивали 20 ч при 23°C, отфильтровывали осадок гидрохлорида триэтиламина. Фильтрат упаривали до 10 мл, добавляли 20 мл гексана и охлаждали до -10°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме.

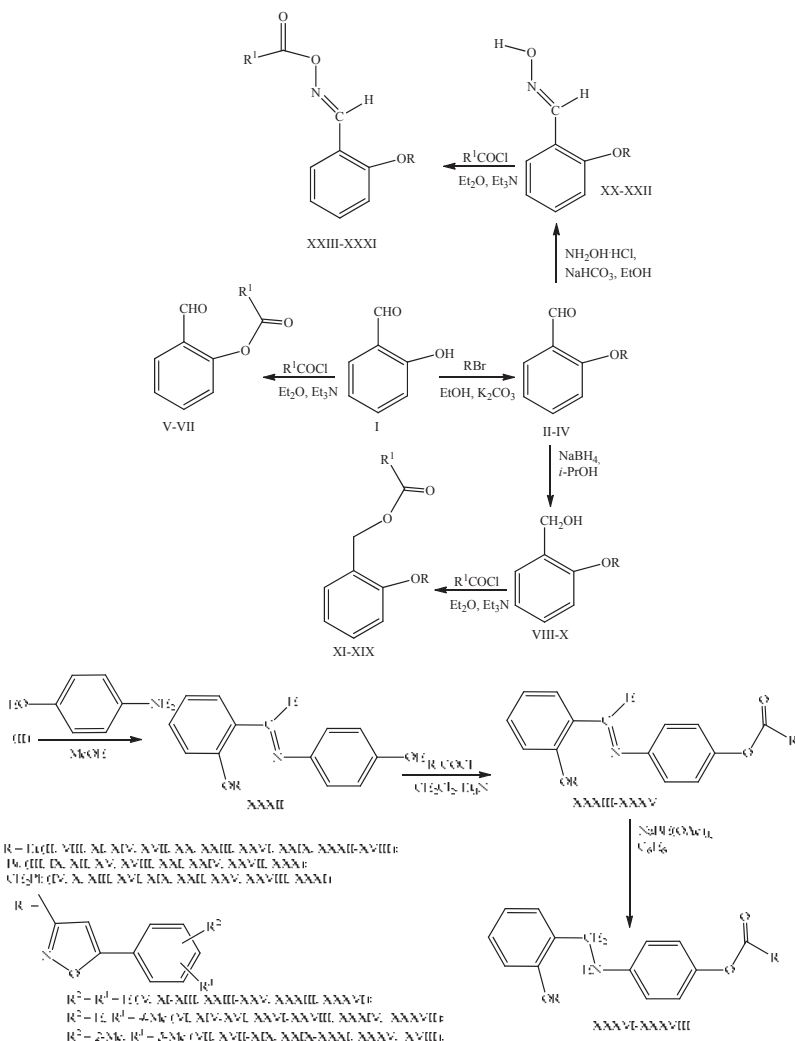
9-Метил-3,6-диметилен-2,8-диоксодекагидроазулено[4,5-*b*]фуран-4-ил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат XXVIII. Выход 84%, т.пл. 86-87°C. ИК спектр, см⁻¹: 3130 (C=CHизокс.), 3075, 3063, 2968, 2929, 2876 (C-H), 1767, 1738 (C=O),

1644, 1612. 1591, 1572, 1494, 1446, 1401 (C=C, C=N), 1243, 1139 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.29 д (3H, Me, 3J 6.8 Гц), 2.36 м (2H, CH₂), 2.44 дд (1H, CH, 3J 9.4 Гц), 2.53 м (1H, CH), 2.61 дд (1H, CH, 3J 8.8 Гц), 3.19 м (2H, CH₂), 3.57 м (1H, CH), 4.11 т (1H, CH, 3J 9.0 Гц), 4.89 с, 5.23 с (2H, =CH₂), 5.20 м (1H, CH), 6.16 д, 6.39 д (2H, =CH₂, 2J 3.1 Гц), 6.99 с (1H, C=CH₂низокс.), 7.51 м (3Наром.), 7.82 м (2Наром.). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.81 (1C, CH₃), 39.98 (1C, CH), 43.50 (1C, CH₂), 43.91 (1C, CH₂), 46.22 (1C, CH), 47.12 (1C, CH), 50.94 (1C, CH), 76.40 (1C, CH), 82.64 (1C, CH), 100.19 (1C, СН₂низокс.), 117.22 (1C, =CH₂), 126.13 (1C, =CH₂), 128.48 (2СНаром.), 129.41 (2СНаром.), 131.29 (1СНаром.), 126.44, 134.91, 142.22, 156.47, 159.26 (5С₄сч₄т₄), 169.22, 172.52, 218.61 (3C, 3C=O). Найдено, %: C 69.39; H 5.17; N 3.30. C₂₅H₂₃NO₆. Вычислено, %: C 69.27; H 5.35; N 3.23.

9-Метил-3,6-диметилен-2,8-диоксодекагидроазулено[4,5-*b*]фуран-4-ил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат XXIX. Выход 85%, т.пл. 79-82°C. ИК спектр, см⁻¹: 3165 (C=CH₂низокс.), 3077, 3026, 2961, 2925, 2872 (C-H), 1769, 1738 (C=O), 1644, 1574, 1505, 1453, 1400 (C=C, C=N), 1243, 1149 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.26 д (3H, Me, 3J 6.8 Гц), 2.32 м (2H, CH₂), 2.36 с (3H, Me), 2.44 м (1H, CH), 2.47 с (3H, Me), 2.53 м (1H, CH), 2.60 дд (1H, CH, 3J 8.8 Гц), 3.18 м (2H, CH₂), 3.56 м (1H, CH), 4.10 т (1H, CH, 3J 9.0 Гц), 4.88 с, 5.21 с (2H, =CH₂), 5.18 м (1H, CH), 6.16 д, 6.37 д (2H, =CH₂, 2J 3.1 Гц), 6.87 с (1H, C=CH₂низокс.), 7.20 с (2Наром.), 7.55 с (1Наром.). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.76 (1C, CH₃), 20.96 (1C, CH₃), 21.06 (1C, CH₃), 39.93 (1C, CH), 43.45 (1C, CH₂), 43.83 (1C, CH₂), 46.15 (1C, CH), 47.08 (1C, CH), 50.85 (1C, CH), 76.32 (1C, CH), 82.62 (1C, CH), 103.04 (1C, СН₂низокс.), 117.15 (1C, =CH₂), 126.84 (1C, =CH₂), 129.03 (1СНаром.), 131.65 (1СНаром.), 131.78 (1СНаром.), 125.66, 133.40, 134.90, 136.23, 142.20, 156.07, 159.35 (7С₄сч₄т₄), 169.25, 172.66, 218.78 (3C, 3C=O). Найдено, %: C 70.55; H 5.84; N 3.19. C₂₇H₂₇NO₆. Вычислено, %: C 70.27; H 5.90; N 3.03.

9-Метил-3,6-диметилен-2,8-диоксодекагидроазулено[4,5-*b*]фуран-4-ил 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат XXX. Выход 82%, т.пл. 173-174°C. ИК спектр, см⁻¹: 3108, 3093, 3031, 2984, 2920, 2884 (C-H), 1766, 1727 (C=O), 1655, 1640, 1483, 1447, 1413 (C=C, C=N), 1221, 1157 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.29 д (3H, Me, 3J 6.8 Гц), 2.37 м (2H, CH₂), 2.44 м (1H, CH), 2.52 м (1H, CH), 2.60 м (1H, CH), 3.20 м (2H, CH₂), 3.55 м (1H, CH), 4.12 т (1H, CH, 3J 9.0 Гц), 4.91 с, 5.23 с (2H, =CH₂), 5.13 м (1H, CH), 6.19 д, 6.37 д (2H, =CH₂, 2J 3.1 Гц). Найдено, %: C 51.69; H 3.58; Cl 15.87; N 3.19; S 7.11. C₁₉H₁₇Cl₂NO₅S. Вычислено, %: C 51.59; H 3.87; Cl 16.03; N 3.17; S 7.25.

По аналогичной методике был проведен синтез 5-арилизоксазол-3-карбоксилатов спиртов и фенолов (V-VII, XI-XIX, XXIII-XXXI, XXXIII-XXXVIII) – производных салицилового альдегида (I). Салициловый альдегид (I) является природным о-альдегидофенолом, присутствует в эфирных маслах некоторых видов спиреи (*Spiraea ulmaria*, *Spiraea digitata*) и табака (*Nicotiana glauca*), находит применение в парфюмерной промышленности и в качестве фунгицида [6].



Синтез и изучение противоопухолевой активности такого типа производных (V-VII, XI-XIX, XXIII-XXXI, XXXIII-XXXVIII), полученных на основе растительного метаболита природного происхождения – салицилового альдегида (I), является актуальным и перспективным.

Этерификацией салицилового альдегида (I) хлорангидридами 5-арилизоксазол-3-карбоновых кислот в среде сухого диэтилового эфира в присутствии триэтиламина при 20-23°C были синтезированы сложные эфиры (IV-VI) с выходом 75-80%. Салициловый альдегид (I) при взаимодействии с бромалкилами или хлорбензилом в этаноле в присутствии K_2CO_3 в условиях реакции Вильямса легко образует эфиры (II-IV), их восстановление $NaBH_4$ в *i*-PrOH дает спирты (VIII-X), этерификаций последних были синтезированы сложные эфиры (XI-XIX) с выходом 74-82%. Из простых эфиров (II-IV) реакцией с гидрохлоридом гидроксиломина в среде этанола в присутствии $NaHCO_3$ были синтезированы соответствующие оксимы (XX-XXII), их дальнейшей этерификацией хлорангидридами 5-арилизоксазол-3-карбоновых кислот в среде сухого диэтилового эфира в присутствии триэтиламина при охлаждении до 0°C были получены сложные эфиры оксимов (XXIII-XXXI) с выходом 72-78%.

Конденсацией этилсалицилового эфира (II) с 4-аминофенолом в среде абсолютного метанола был синтезирован гидроксилсодержащий (E)-азометин (XXXII), его последующая мягкая этерификация с помощью комплекса хлорангидрида 5-арилизоксазол-3-карбоновых кислоты с триэтиламином в среде CH_2Cl_2 при 20-23°C позволила получить с выходом 65-75% азометинсодержащие сложные эфиры (XXXIII-XXXV). Осторожное восстановление последних с помощью $NaBH(OAc)_3$ в сухом бензоле при 20-23°C привело к получению аминоксозоксазолов (XXXVI-XXXVIII) с выходом 76-85%.

Состав и строение соединений (V-VII, XI-XIX, XXIII-XXXI, XXXIII-XXXVIII) установлены на основании данных элементного анализа, ИК, ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии. В масс-спектрах сложных эфиров (V-VII, XI-XIX) и азометинов (XXXIII-XXXV) зафиксированы пики молекулярных ионов и пики продуктов их фрагментации под действием электронного удара.

Проведено изучение нейротропной активности ряда представителей синтезированных соединений. Установлено, что сложные эфиры 5-арилизоксазол-3-карбоновых кислот (V-VII, X-XVIII, XXII-XXXIII, XXXVI-XXXVIII) тормозят синоптическую передачу, что представляет особый интерес

для разработки противоопухолевых препаратов для химиотерапии опухолей головного мозга, сопровождающихся ишемическими процессами.

Синтез сложных эфиров (V-VII, XI-XIX) (общая методика). К раствору 10 ммоль салицилового альдегида (I) в 50 мл сухого диэтилового эфира добавляли при перемешивании 11 ммоль хлорангидрида 5-арилизоксазол-3-карбоновой кислоты и 11 ммоль безводного триэтиламина. Смесь перемешивали 5 ч при 23°C, отфильтровывали осадок гидрохлорида триэтиламина. Фильтрат упаривали до 10 мл, добавляли 20 мл гексана и охлаждали до -10°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме.

2-Формилфенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (V). Выход 77%, т.пл. 158-160°C. ИК спектр, см⁻¹: 3145, 3128, 3092, 3063, 3039, 3008, 2924, 2875 (C-H), 2774 (O=C-N), 1754 (C=O_{сл.эф.}), 1697 (C=O_{альд.}), 1606, 1591, 1584, 1571, 1497, 1483, 1459, 1437, 1403 (C=C, C=N), 1236, 1129 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7.08 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.37 м (1H, CH_{аром.}), 7.49 м (4H, CH_{аром.}), 7.69 м (1H, CH_{аром.}), 7.83 м (2H, CH_{аром.}), 7.93 м (1H, CH_{аром.}), 10.18 с (1H, CH=O). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 100.47 (1C, =CH_{изокс.}), 123.39 (1CH_{аром.}), 126.12 (2CH_{аром.}), 127.29 (1CH_{аром.}), 129.33 (2CH_{аром.}), 131.16 (1CH_{аром.}), 131.82 (1CH_{аром.}), 135.60 (1CH_{аром.}), 126.50, 127.94, 150.58, 156.10, 158.31 (5C_{четв.}), 172.46 (C=O_{сл.эф.}), 188.58 (C=O_{альд.}). Найдено, %: C 69.54; H 3.82; N 4.48. [M]⁺ 293. C₁₇H₁₁NO₄. Вычислено, %: C 69.62; H 3.78; N 4.78. M 293.27.

2-Формилфенил 5-(п-толил)изоксазол-3-карбоксилат (VI). Выход 80%, т.пл. 153-154°C. ИК спектр, см⁻¹: 3137, 3102, 3073, 3059, 3033, 3013, 2922, 2876 (C-H), 2772 (O=C-N), 1753 (C=O_{сл.эф.}), 1694 (C=O_{альд.}), 1605, 1593, 1583, 1567, 1512, 1483, 1457, 1441, 1403 (C=C, C=N), 1237, 1114 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.42 с (3H, Me), 7.03 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.31 д (2H, CH_{аром.}, ³J=8 Гц), 7.38 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8 Гц), 7.48 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.6 Гц), 7.69 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.6 Гц), 7.73 д (2H, CH_{аром.}, ³J=8 Гц), 7.95 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.6 Гц), 10.19 с (1H, CH=O). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.70 (1C, Me), 99.88 (1C, =CH_{изокс.}), 123.42 (1CH_{аром.}), 126.09 (2CH_{аром.}), 127.28 (1CH_{аром.}), 130.03 (2CH_{аром.}), 131.70 (1CH_{аром.}), 135.61 (1CH_{аром.}), 123.84, 127.99, 141.66, 150.71, 156.04, 158.42 (6C_{четв.}), 172.71 (C=O_{сл.эф.}), 188.55 (C=O_{альд.}). Найдено, %: C 70.02; H 4.25; N 4.17. [M]⁺ 307. C₁₈H₁₃NO₄. Вычислено, %: C 70.35; H 4.26; N 4.56. M 307.30.

2-Формилфенил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (VII). Выход 75%, т.пл. 104-105°C. ИК спектр, см⁻¹: 3174, 3141, 3103, 3083, 3036, 2958, 2924, 2853 (C-H), 2766 (O=C-N), 1756 (C=O_{сл.эф.}), 1698 (C=O_{альд.}), 1605, 1582, 1505,

1481, 1455, 1422, 1400 (C=C, C=N), 1232, 1150 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.39 с (3H, Me), 2.50 с (3H, Me), 6.99 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.21 с (2H, CH_{аром.}), 7.39 д (1H, CH_{аром.}, $^3J=8$ Гц), 7.48 т (1H, CH_{аром.}, $^3J=7.7$ Гц), 7.60 с (1H, CH_{аром.}), 7.71 т (1H, CH_{аром.}, $^3J=7.7$ Гц), 7.95 д (1H, CH_{аром.}, $^3J=7.7$ Гц), 10.20 с (1H, CH=O). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.99 (1C, Me), 21.10 (1C, Me), 103.35 (1C, =CH_{изокс.}), 123.41 (1CH_{аром.}), 127.27 (1CH_{аром.}), 129.11 (1CH_{аром.}), 131.63 (1CH_{аром.}), 131.68 (1CH_{аром.}), 131.72 (1CH_{аром.}), 135.61 (1CH_{аром.}), 125.79, 127.99, 133.46, 136.20, 150.70, 155.74, 158.47 (7C_{четв.}), 172.69 (C=O_{сл.эф.}), 188.54 (C=O_{альд.}). Найдено, %: C 71.11; H 4.75; N 4.01. $[M]^+$ 321. C₁₉H₁₅NO₄. Вычислено, %: C 71.02; H 4.71; N 4.36. M 321.33.

2-Этоксibenзил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XI). Выход 82%, т.пл. 84-85°C. ИК спектр, см⁻¹: 3146, 3129, 3059, 3026, 2981, 2931, 2883 (C-H), 1731 (C=O), 1607, 1592, 1573, 1501, 1473, 1448 (C=C, C=N), 1246, 1148, 1124 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.41 т (3H, Me, $^3J=7$ Гц), 4.05 к (2H, CH₂Me, $^3J=7$ Гц), 5.52 с (2H, CH₂O), 6.88 д (1H, CH_{аром.}, $^3J=8.1$ Гц), 6.92 с (1H, =CH_{изокс.}), 6.96 т (1H, CH_{аром.}, $^3J=8.1$ Гц), 7.30 т (1H, CH_{аром.}, $^3J=8.1$ Гц), 7.45 м (4H, CH_{аром.}), 7.78 м (2H, CH_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.83 (1C, Me), 63.32 (1C, CH₂), 63.70 (1C, CH₂), 99.99 (1C, =CH_{изокс.}), 111.40 (1CH_{аром.}), 120.31 (1CH_{аром.}), 125.86 (2CH_{аром.}), 129.11 (2CH_{аром.}), 129.81 (1CH_{аром.}), 129.91 (1CH_{аром.}), 130.76 (1CH_{аром.}), 123.45, 126.59, 156.94, 157.00, 159.86 (5C_{четв.}), 171.61 (C=O). Найдено, %: C 70.77; H 5.42; N 3.97. $[M]^+$ 323. C₁₉H₁₇NO₄. Вычислено, %: C 70.58; H 5.30; N 4.33. M 323.34.

2-Бутоксibenзил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XII). Выход 80%, т.пл. 113-115°C. ИК спектр, см⁻¹: 3148, 3135, 3063, 3013, 2953, 2927, 2872 (C-H), 1726 (C=O), 1614, 1601, 1589, 1571, 1498, 1469, 1451, 1440, 1400 (C=C, C=N), 1246, 1148, 1112 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.96 т (3H, Me, $^3J=7.4$ Гц), 1.50 секстет (2H, CH₂CH₂Me, $^3J=7.4$ Гц), 1.78 квинтет (2H, CH₂CH₂CH₂, $^3J=7$ Гц), 4.01 т (2H, OCH₂Me, $^3J=6.4$ Гц), 5.52 с (2H, CH₂O), 6.90 д (1H, CH_{аром.}, $^3J=8.2$ Гц), 6.92 с (1H, =CH_{изокс.}), 6.96 т (1H, CH_{аром.}, $^3J=8.2$ Гц), 7.32 т (1H, CH_{аром.}, $^3J=8.2$ Гц), 7.44 д (1H, CH_{аром.}, $^3J=8.2$ Гц), 7.47 м (3H, CH_{аром.}), 7.79 м (2H, CH_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.92 (1C, Me), 19.38 (1C, CH₂CH₂Me), 31.34 (1C, CH₂CH₂CH₂), 63.46 (1C, CH₂), 67.86 (1C, CH₂), 100.04 (1C, =CH_{изокс.}), 111.40 (1CH_{аром.}), 120.32 (1CH_{аром.}), 125.95 (2CH_{аром.}), 129.20 (2CH_{аром.}), 130.00 (1CH_{аром.}), 130.01 (1CH_{аром.}), 130.88 (1CH_{аром.}), 123.38, 126.71, 157.00, 157.27, 159.96 (5C_{четв.}), 171.69 (C=O). Найдено, %: C 72.19; H 6.01; N 3.68. $[M]^+$ 351. C₂₁H₂₁NO₄. Вычислено, %: C 71.78; H 6.02; N 3.99. M 351.40.

2-(Бензилокси)бензил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XIII). Выход 81%, т.пл. 88-90°C. ИК спектр, см⁻¹: 3151, 3135, 3059, 3029, 2985, 2931, 2883 (C-H), 1716 (C=O), 1604, 1590, 1583, 1491, 1462, 1443 (C=C, C=N), 1259, 1143, 1120 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 5.15 с (2H, PhCH₂O), 5.58 с (2H, CH₂O), 6.91 с (1H, =CH_{изокс.}), 6.99 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.2 Гц), 7.01 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.5 Гц), 7.34 м (2H, 2CH_{аром.}), 7.38 т (2H, CH_{аром.}, ³J=7.4 Гц), 7.48 м (6H, CH_{аром.}), 7.80 м (2H, 2CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 63.54 (1C, CH₂), 70.09 (1C, CH₂), 100.11 (1C, =CH_{изокс.}), 112.03 (1CH_{аром.}), 120.90 (1CH_{аром.}), 125.98 (2CH_{аром.}), 127.30 (2CH_{аром.}), 128.01 (1CH_{аром.}), 128.66 (2CH_{аром.}), 129.22 (2CH_{аром.}), 130.11 (1CH_{аром.}), 130.23 (1CH_{аром.}), 130.87 (1CH_{аром.}), 123.71, 126.71, 136.90, 156.87, 156.97, 160.00 (6C_{четв.}), 171.71 (C=O). Найдено, %: C 74.68; H 4.95; N 3.41. $[M]^+$ 385. C₂₄H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 74.79; H 4.97; N 3.63. M 385.41.

2-Этоксibenзил 5-(п-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XIV). Выход 75%, т.пл. 98-99°C. ИК спектр, см⁻¹: 3137, 3065, 3042, 3008, 2983, 2925, 2856 (C-H), 1732 (C=O), 1618, 1607, 1595, 1501, 1473, 1446 (C=C, C=N), 1251, 1148, 1124 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.42 т (3H, CH₂Me, ³J=7 Гц), 2.40 с (3H, Me), 4.07 к (2H, CH₂Me, ³J=7 Гц), 5.51 с (2H, CH₂O), 6.87 с (1H, =CH_{изокс.}), 6.89 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 6.96 т (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.27 д (2H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.31 т (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.44 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.68 д (2H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.92 (1C, CH₂Me), 21.59 (1C, Me), 63.36 (1C, CH₂), 63.80 (1C, CH₂), 99.47 (1C, =CH_{изокс.}), 111.48 (1CH_{аром.}), 120.39 (1CH_{аром.}), 125.91 (2CH_{аром.}), 129.87 (3CH_{аром.}), 129.95 (1CH_{аром.}), 123.49, 124.03, 141.26, 156.92, 157.09, 160.05 (6C_{четв.}), 171.92 (C=O). Найдено, %: C 71.20; H 5.69; N 3.78. $[M]^+$ 337. C₂₀H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 71.20; H 5.68; N 4.15. M 337.37.

2-Бутоксibenзил 5-(п-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XV). Выход 74%, т.пл. 112-113°C. ИК спектр, см⁻¹: 3138, 3065, 3037, 3013, 2966, 2935, 2865 (C-H), 1723 (C=O), 1618, 1606, 1592, 1503, 1473, 1445, 1414 (C=C, C=N), 1253, 1146, 1123 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.97 т (3H, CH₂Me, ³J=7.4 Гц), 1.50 секстет (2H, CH₂CH₂Me, ³J=7.4 Гц), 1.78 квинтет (2H, CH₂CH₂CH₂, ³J=7 Гц), 2.40 с (3H, Me), 4.00 т (2H, OCH₂Me, ³J=6.4 Гц), 5.51 с (2H, CH₂O), 6.87 с (1H, =CH_{изокс.}), 6.90 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 6.96 т (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.27 д (2H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.32 т (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.44 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.68 д (2H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.88 (1C, CH₂Me), 19.35 (1C, CH₂CH₂Me), 21.52 (1C, Me), 31.31 (1C, CH₂CH₂CH₂), 63.35 (1C, CH₂), 63.81 (1C, CH₂), 99.40 (1C, =CH_{изокс.}), 111.35 (1CH_{аром.}), 120.28 (1CH_{аром.}), 125.84 (2CH_{аром.}),

129.83 (2CH_{аром.}), 129.91 (1CH_{аром.}), 129.95 (1CH_{аром.}), 123.38, 123.99, 141.20, 156.90, 157.21, 159.99 (6C_{четв.}), 171.85 (C=O). Найдено, %: C 72.71; H 6.35; N 3.49. $[M]^+$ 365. C₂₂H₂₃NO₄. Вычислено, %: C 72.31; H 6.34; N 3.83. *M* 365.42.

2-(Бензилокси)бензил 5-(п-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XVI). Выход 76%, т.пл. 116-117°C. ИК спектр, см⁻¹: 3141, 3088, 3065, 3030, 2935, 2923, 2854 (C-H), 1726 (C=O), 1613, 1606, 1594, 1511, 1494, 1473, 1448, 1413 (C=C, C=N), 1252, 1147, 1112 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.42 с (3H, Me), 5.15 с (2H, PhCH₂O), 5.57 с (2H, CH₂O), 6.84 с (1H, =CH_{изокс.}), 6.98 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.2 Гц), 7.01 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.5 Гц), 7.29 д (2H, 2CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.33 м (2H, 2CH_{аром.}), 7.37 т (2H, CH_{аром.}, ³J=7.4 Гц), 7.46 д (2H, 2CH_{аром.}, ³J=7.4 Гц), 7.48 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.4 Гц), 7.69 д (2H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.30 (1C, Me), 63.48 (1C, CH₂), 70.16 (1C, CH₂), 99.52 (1C, =CH_{изокс.}), 112.10 (1CH_{аром.}), 120.94 (1CH_{аром.}), 125.95 (2CH_{аром.}), 127.31 (2CH_{аром.}), 128.01 (1CH_{аром.}), 128.67 (2CH_{аром.}), 129.91 (2CH_{аром.}), 130.08 (1CH_{аром.}), 130.22 (1CH_{аром.}), 123.84, 124.09, 136.95, 141.29, 156.90, 156.95, 160.09 (7C_{четв.}), 171.85 (C=O). Найдено, %: C 75.54; H 5.35; N 3.24. $[M]^+$ 399. C₂₅H₂₁NO₄. Вычислено, %: C 75.17; H 5.30; N 3.51. *M* 399.44.

2-Этоксibenзил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XVII). Выход 80%, т.пл. 118-120°C. ИК спектр, см⁻¹: 3182, 3132, 3092, 3049, 3026, 2972, 2926, 2901, 2866 (C-H), 1736 (C=O), 1604, 1591, 1572, 1500, 1477, 1458 (C=C, C=N), 1250, 1156, 1119 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.43 т (3H, CH₂Me, ³J=7 Гц), 2.37 с (3H, Me), 2.46 с (3H, Me), 4.07 к (2H, CH₂Me, ³J=7 Гц), 5.53 с (2H, CH₂O), 6.83 с (1H, =CH_{изокс.}), 6.89 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 6.97 т (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.18 с (2H, CH_{аром.}), 7.31 т (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.45 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.55 с (1H, CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.87 (1C, CH₂Me), 20.86 (1C, Me), 20.96 (1C, Me), 63.32 (1C, CH₂), 63.74 (1C, CH₂), 102.90 (1C, =CH_{изокс.}), 111.43 (1CH_{аром.}), 120.34 (1CH_{аром.}), 128.90 (1CH_{аром.}), 129.87 (1CH_{аром.}), 129.91 (1CH_{аром.}), 131.37 (1CH_{аром.}), 131.45 (1CH_{аром.}), 123.41, 125.92, 133.23, 135.97, 156.61, 157.04, 160.10 (7C_{четв.}), 171.85 (C=O). Найдено, %: C 71.99; H 6.03; N 3.64. $[M]^+$ 351. C₂₁H₂₁NO₄. Вычислено, %: C 71.78; H 6.02; N 3.99. *M* 351.40.

2-Бутоксibenзил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XVIII). (ДМСО) Выход 79%, т.пл. 83-85°C. ИК спектр, см⁻¹: 3162, 3125, 3076, 3043, 3027, 2968, 2957, 2938, 2926, 2869 (C-H), 1738 (C=O), 1602, 1592, 1568, 1508, 1497, 1452 (C=C, C=N), 1246, 1157, 1109 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.85 т (3H, CH₂Me, ³J=7.4 Гц), 1.39 секстет (2H, CH₂CH₂Me, ³J=7.4 Гц), 1.65 квинтет (2H, CH₂CH₂CH₂, ³J=6.9 Гц), 2.31 с (3H, Me), 2.40 с (3H, Me), 3.99 т (2H, OCH₂Me, ³J=6.3 Гц), 5.41 с

(2H, CH₂O), 6.96 т (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.03 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.15 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.23 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.9 Гц), 7.26 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.9 Гц), 7.35 т (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.43 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.1 Гц), 7.57 с (1H, CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.20 (1C, CH₂Me), 19.35 (1C, CH₂CH₂Me), 20.90 (1C, Me), 20.97 (1C, Me), 31.33 (1C, CH₂CH₂CH₂), 63.57 (1C, CH₂), 67.94 (1C, CH₂), 103.70 (1C, =CH_{изокс.}), 112.41 (1CH_{аром.}), 120.74 (1CH_{аром.}), 129.32 (1CH_{аром.}), 130.75 (1CH_{аром.}), 130.84 (1CH_{аром.}), 132.04 (2CH_{аром.}), 123.54, 125.95, 133.59, 136.31, 156.92, 157.54, 159.91 (7C_{четв.}), 172.05 (C=O). Найдено, %: C 72.52; H 6.16; N 3.68. [M]⁺ 379. C₂₃H₂₅NO₄. Вычислено, %: C 72.80; H 6.64; N 3.69. M 379.45.

2-(Бензилокси)бензил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XIX). Выход 78%, т.пл. 63-64°C. ИК спектр, см⁻¹: 3153, 3062, 3049, 3033, 2954, 2923, 2853 (C-H), 1747 (C=O), 1604, 1591, 1579, 1557, 1496, 1452, 1425 (C=C, C=N), 1239, 1151, 1111 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.39 с (3H, Me), 2.47 с (3H, Me), 5.15 с (2H, PhCH₂O), 5.58 с (2H, CH₂O), 6.81 с (1H, =CH_{изокс.}), 6.98 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.5 Гц), 7.01 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.5 Гц), 7.20 с (2H, 2CH_{аром.}), 7.32 м (2H, 2CH_{аром.}), 7.37 т (2H, 2CH_{аром.}, ³J=7.4 Гц), 7.47 д (2H, 2CH_{аром.}, ³J=7.4 Гц), 7.49 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.5 Гц), 7.56 с (1H, CH_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.01 (1C, Me), 21.10 (1C, Me), 63.54 (1C, CH₂), 70.17 (1C, CH₂), 103.06 (1C, =CH_{изокс.}), 112.10 (1CH_{аром.}), 120.96 (1CH_{аром.}), 127.33 (2CH_{аром.}), 128.05 (1CH_{аром.}), 128.71 (2CH_{аром.}), 129.09 (1CH_{аром.}), 130.12 (1CH_{аром.}), 130.31 (1CH_{аром.}), 131.49 (1CH_{аром.}), 131.56 (1CH_{аром.}), 123.83, 126.09, 133.39, 136.12, 136.98, 156.69, 156.94, 160.25 (8C_{четв.}), 172.00 (C=O). Найдено, %: C 75.28; H 5.64; N 3.24. [M]⁺ 413. C₂₆H₂₃NO₄. Вычислено, %: C 75.53; H 5.61; N 3.39. M 413.47.

Синтез сложных эфиров оксимов (XXIII-XXXI) (общая методика). К охлажденному до -10°C раствору 11 ммоль хлорангидрида 5-арилизоксазол-3-карбоновой кислоты и 11 ммоль безводного триэтиламина в 50 мл сухого диэтилового эфира добавляли при перемешивании 10 ммоль оксима (XX-XXXII). Смесь перемешивали 5 ч при -10°C, отфильтровывали осадок гидрохлорида триэтиламина. Фильтрат упаривали в вакууме до 10 мл, добавляли 20 мл гексана и охлаждали до -10°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме.

(E)-2-Этоксibenзальдегид O-(5-фенилизоксазол-3-карбонил) оксим (XXIII). Выход 77%, т.пл. 118-120°C. ИК спектр, см⁻¹: 3150, 3133, 3059, 3040, 2981, 2924, 2854 (C-H), 1763 (C=O), 1610, 1601, 1572, 1491, 1448, 1414 (C=C, C=N), 1260, 1225, 1116 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.46 т (3H, Me, ³J=6.9 Гц),

4.10 к (2H, CH₂, ³J=6.9 Гц), 6.93 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.3 Гц), 7.00 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.6 Гц), 7.07 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.45 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.9 Гц), 7.51 м (3H, CH_{аром.}), 7.84 м (2H, CH_{аром.}), 8.05 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.8 Гц), 9.08 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.96 (1C, Me), 64.29 (1C, CH₂), 100.46 (1C, =CH_{изокс.}), 112.16 (1CH_{аром.}), 120.90 (1CH_{аром.}), 126.16 (2CH_{аром.}), 127.85 (1CH_{аром.}), 129.36 (2CH_{аром.}), 131.12 (1CH_{аром.}), 133.80 (1CH_{аром.}), 154.48 (1C, N=CH), 118.11, 126.65, 155.96, 157.89, 158.39 (5C_{четв.}), 172.07 (C=O). Найдено, %: C 67.47; H 4.68; N 7.94. C₁₉H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: C 67.85; H 4.79; N 8.33. *M* 336.34.

(Е)-2-Бутоксибензальдегид О-(5-фенилизоксазол-3-карбонил) оксим (XXIV). Выход 72%, т.пл. 130-131°C. ИК спектр, см⁻¹: 3146, 3130, 3074, 3053, 2964, 2939, 2877 (C-H), 1752 (C=O), 1610, 1601, 1570, 1493, 1477, 1460, 1435 (C=C, C=N), 1260, 1223, 1124 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.99 т (3H, Me, ³J=7.4 Гц), 1.50 секстет (2H, CH₂CH₂Me, ³J=7.4 Гц), 1.80 квинтет (2H, CH₂CH₂CH₂, ³J=7 Гц), 4.02 т (2H, OCH₂Me, ³J=6.4 Гц), 6.92 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.4 Гц), 6.98 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.5 Гц), 7.05 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.43 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.4 Гц), 7.49 м (3H, CH_{аром.}), 7.83 м (2H, CH_{аром.}), 8.04 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.3 Гц), 9.04 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.96 (1C, CH₂Me), 19.42 (1C, CH₂CH₂Me), 31.28 (1C, CH₂CH₂CH₂), 68.35 (1C, OCH₂), 100.41 (1C, =CH_{изокс.}), 112.11 (1CH_{аром.}), 120.77 (1CH_{аром.}), 126.09 (2CH_{аром.}), 127.79 (1CH_{аром.}), 129.31 (2CH_{аром.}), 131.07 (1CH_{аром.}), 133.76 (1CH_{аром.}), 154.28 (1C, N=CH), 118.04, 126.56, 155.90, 157.83, 158.47 (5C_{четв.}), 172.00 (C=O). Найдено, %: C 69.01; H 5.44; N 7.29. C₂₁H₂₀N₂O₄. Вычислено, %: C 69.22; H 5.53; N 7.69. *M* 364.39.

(Е)-2-(Бензилокси)бензальдегид О-(5-фенилизоксазол-3-карбонил) оксим (XXV). Выход 76%, т.пл. 148-150°C. ИК спектр, см⁻¹: 3149, 3109, 3063, 3026, 3007, 2923, 2854 (C-H), 1751 (C=O), 1611, 1600, 1570, 1489, 1450, 1436 (C=C, C=N), 1239, 1215, 1114 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 5.13 с (2H, CH₂), 7.02 м (2H, 2CH_{аром.}), 7.04 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.37 м (1H, CH_{аром.}), 7.43 м (5H, 5CH_{аром.}), 7.49 м (3H, 3CH_{аром.}), 7.82 м (2H, 2CH_{аром.}), 8.08 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.6 Гц), 9.07 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 70.63 (1C, CH₂), 100.35 (1C, =CH_{изокс.}), 112.62 (1CH_{аром.}), 121.28 (1CH_{аром.}), 126.06 (2CH_{аром.}), 127.72 (2CH_{аром.}), 128.01 (1CH_{аром.}), 128.42 (1CH_{аром.}), 128.86 (2CH_{аром.}), 129.28 (2CH_{аром.}), 131.04 (1CH_{аром.}), 133.75 (1CH_{аром.}), 154.20 (1C, N=CH), 118.38, 126.53, 136.10, 155.80, 157.75, 158.01 (6C_{четв.}), 171.96 (C=O). Найдено, %: C 72.13; H 4.64; N 6.70. C₂₄H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: C 72.35; H 4.55; N 7.03. *M* 398.41.

(E)-2-Этоксibenзальдегид О-(5-(п-толил)изоксазол-3-карбонил) оксим (XXVI). Выход 78%, т.пл. 145-147°C. ИК спектр, см^{-1} : 3135, 3073, 3043, 2980, 2923, 2857 (C-H), 1758 (C=O), 1610, 1599, 1573, 1510, 1493, 1483, 1451 (C=C, C=N), 1259, 1228, 1132 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45 т (3H, CH_2Me , $^3J=6.9$ Гц), 2.41 с (3H, Me), 4.09 к (2H, CH_2Me , $^3J=6.9$ Гц), 6.92 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=7.5$ Гц), 6.99 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=7.5$ Гц), 7.00 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.30 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=8$ Гц), 7.44 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=7.5$ Гц), 7.72 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=8$ Гц), 8.05 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=7.5$ Гц), 9.07 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.94 (1C, CH_2Me), 21.70 (1C, Me), 64.27 (1C, CH_2), 99.84 (1C, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 112.14 (1 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 120.87 (1 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 126.08 (2 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 127.82 (1 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 130.01 (2 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 133.76 (1 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 154.41 (1C, N=CH), 118.12, 123.94, 141.55, 155.87, 157.94, 158.37 (6 $\text{C}_{\text{четв.}}$), 172.25 (C=O). Найдено, %: C 68.26; H 5.25; N 7.64. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 68.56; H 5.18; N 8.00. *M* 350.37.

(E)-2-Бутоксibenзальдегид О-(5-(п-толил)изоксазол-3-карбонил) оксим (XXVII). Выход 75%, т.пл. 96-97°C. ИК спектр, см^{-1} : 3137, 3075, 3034, 2960, 2931, 2872 (C-H), 1750 (C=O), 1613, 1599, 1507, 1491, 1445, 1410 (C=C, C=N), 1258, 1224, 1127 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.97 т (3H, CH_2Me , $^3J=7.4$ Гц), 1.50 секстет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J=7.4$ Гц), 1.79 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J=7$ Гц), 2.41 с (3H, Me), 3.99 т (2H, OCH_2Me , $^3J=6.4$ Гц), 6.88 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=7.4$ Гц), 6.98 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=7.5$ Гц), 7.00 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.29 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=8$ Гц), 7.44 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=7.5$ Гц), 7.71 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=8$ Гц), 8.06 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=7.7$ Гц), 9.04 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.95 (1C, CH_2Me), 19.41 (1C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 21.65 (1C, Me), 31.33 (1C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 68.18 (1C, OCH_2), 99.81 (1C, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 112.11 (1 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 120.66 (1 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 126.02 (2 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 127.81 (1 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 129.96 (2 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 133.73 (1 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 154.26 (1C, N=CH), 118.06, 123.86, 141.52, 155.81, 157.95, 158.47 (6 $\text{C}_{\text{четв.}}$), 172.20 (C=O). Найдено, %: C 69.69; H 5.92; N 7.25. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 69.83; H 5.86; N 7.40. *M* 378.42.

(E)-2-(Бензилокси)бензальдегид О-(5-(п-толил)изоксазол-3-карбонил) оксим (XXVIII). Выход 76%, т.пл. 127-128°C. ИК спектр, см^{-1} : 3143, 3061, 3033, 2923, 2874, 2854 (C-H), 1755 (C=O), 1611, 1599, 1571, 1511, 1489, 1447, 1413 (C=C, C=N), 1247, 1222, 1105 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.41 с (3H, Me), 5.13 с (2H, CH_2), 6.98 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.02 м (2H, $2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.29 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=8$ Гц), 7.36 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.43 м (5H, $5\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.71 д (2H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=8$ Гц), 8.08 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3J=7.6$ Гц), 9.07 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.66 (1C, Me), 70.65 (1C, CH_2), 99.77 (1C, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 112.63 (1 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 121.30 (1 $\text{CH}_{\text{аром.}}$),

126.02 (2CH_{аром.}), 127.74 (2CH_{аром.}), 128.04 (1CH_{аром.}), 128.44 (1CH_{аром.}), 128.88 (2CH_{аром.}), 129.97 (2CH_{аром.}), 133.74 (1CH_{аром.}), 154.18 (1C, N=CH), 118.44, 123.87, 136.13, 141.51, 155.75, 157.85, 158.03 (7C_{четв.}), 172.19 (C=O). Найдено, %: C 72.56; H 4.92; N 6.55. C₂₅H₂₀N₂O₄. Вычислено, %: C 72.80; H 4.89; N 6.79. M 412.44.

(E)-2-Этоксibenзальдегид 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбонил оксим (XXIX). Выход 73%, т.пл. 128-130°C. ИК спектр, см⁻¹: 3168, 3143, 3088, 3043, 3022, 2981, 2928, 2897, 2867 (C-H), 1752 (C=O), 1610, 1597, 1585, 1501, 1492, 1453 (C=C, C=N), 1256, 1222, 1147 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.44 т (3H, CH₂Me, ³J=6.9 Гц), 2.37 с (3H, Me), 2.48 с (3H, Me), 4.08 к (2H, CH₂Me, ³J=6.9 Гц), 6.89 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.4 Гц), 6.94 с (1H, =CH_{изокс.}), 6.98 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.4 Гц), 7.19 с (2H, 2CH_{аром.}), 7.43 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.8 Гц), 7.57 с (1H, CH_{аром.}), 8.04 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.6 Гц), 9.06 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.86 (1C, CH₂Me), 20.94 (1C, Me), 21.07 (1C, Me), 64.19 (1C, CH₂), 103.20 (1C, =CH_{изокс.}), 112.08 (1CH_{аром.}), 120.78 (1CH_{аром.}), 127.72 (1CH_{аром.}), 129.00 (1CH_{аром.}), 131.57 (1CH_{аром.}), 131.59 (1CH_{аром.}), 133.71 (1CH_{аром.}), 154.31 (1C, N=CH), 118.01, 125.79, 133.38, 136.10, 155.50, 157.90, 158.29 (7C_{четв.}), 172.16 (C=O). Найдено, %: C 69.10; H 5.59; N 7.33. C₂₁H₂₀N₂O₄. Вычислено, %: C 69.22; H 5.53; N 7.69. M 364.39.

(E)-2-Бутоксibenзальдегид 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбонил оксим (XXX). Выход 76%, т.пл. 90-92°C. ИК спектр, см⁻¹: 3176, 3132, 3074, 3032, 3002, 2959, 2933, 2871 (C-H), 1755 (C=O), 1610, 1599, 1571, 1505, 1491, 1454 (C=C, C=N), 1255, 1222, 1146 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.99 т (3H, CH₂Me, ³J=7.4 Гц), 1.50 секстет (2H, CH₂CH₂Me, ³J=7.4 Гц), 1.80 квинтет (2H, CH₂CH₂CH₂, ³J=7 Гц), 2.37 с (3H, Me), 2.48 с (3H, Me), 4.02 т (2H, OCH₂Me, ³J=6.4 Гц), 6.92 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.4 Гц), 6.95 с (1H, =CH_{изокс.}), 6.98 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.5 Гц), 7.19 с (2H, 2CH_{аром.}), 7.43 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.9 Гц), 7.57 с (1H, CH_{аром.}), 8.05 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.7 Гц), 9.06 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.93 (1C, CH₂Me), 19.40 (1C, CH₂CH₂Me), 20.96 (1C, Me), 21.08 (1C, Me), 31.26 (1C, CH₂CH₂CH₂), 68.33 (1C, OCH₂), 103.25 (1C, =CH_{изокс.}), 112.09 (1CH_{аром.}), 120.74 (1CH_{аром.}), 127.77 (1CH_{аром.}), 129.02 (1CH_{аром.}), 131.58 (1CH_{аром.}), 131.60 (1CH_{аром.}), 133.72 (1CH_{аром.}), 154.22 (1C, N=CH), 118.03, 125.80, 133.40, 136.12, 155.52, 157.96, 158.44 (7C_{четв.}), 172.18 (C=O). Найдено, %: C 69.98; H 6.07; N 6.75. C₂₃H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: C 70.39; H 6.16; N 7.14. M 392.45.

(E)-2-(Бензилокси)бензальдегид O-(5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбонил оксим (XXXI). Выход 77%, т.пл. 103-105°C. ИК спектр, см⁻¹: 3180, 3140, 3076, 3058, 3033, 2956, 2920, 2865, 2854 (C-H), 1751 (C=O), 1610, 1599, 1574,

1496, 1490, 1448 (C=C, C=N), 1256, 1225, 1107 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.38 с (3H, Me), 2.49 с (3H, Me), 5.13 с (2H, CH_2), 6.94 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.03 м (2H, $2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.21 с (2H, $2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.37 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.44 м (5H, $5\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.58 с (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.09 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3\text{J}=7.6$ Гц), 9.09 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.95 (1C, Me), 21.09 (1C, Me), 70.60 (1C, CH_2), 103.19 (1C, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 112.59 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 121.26 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 127.70 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 128.00 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 128.41 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 128.84 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 129.01 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 131.57 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 133.72 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 154.16 (1C, N=CH), 118.38, 125.78, 133.38, 136.08, 136.10, 155.44, 157.88, 157.99 ($8\text{C}_{\text{четв.}}$), 172.13 (C=O). Найдено, %: C 73.19; H 5.21; N 6.22. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 73.23; H 5.20; N 6.57. *M* 426.46.

Синтез сложных эфиров азометинов (XXXIII-XXXV) (общая методика).

К раствору 2 ммоль хлорангидрида 5-арилизоксазол-3-карбоновой кислоты и 2.1 ммоль сухого триэтиламина в 25 мл безводного хлористого метилена прибавляли азометин (XXXII) и перемешивали при 30°C 3 часа. Раствор промывали водой 3 раза по 50 мл, отделяли органический слой и сушили сульфатом натрия. Отгоняли растворитель в вакууме и добавляли 10 мл сухого метанола. Осадок отфильтровывали, промывали охлажденным метанолом и сушили в вакууме.

(E)-4-((2-Этоксипбензилиден)амино)фенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXXIII). Выход 83%, т.пл. 139-140°C. ИК спектр, см^{-1} : 3143, 3127, 3076, 3063, 3050, 3038, 2988, 2934, 2888, 2854 (C-H), 1750 (C=O), 1621, 1603, 1590, 1570, 1501, 1491, 1477, 1459, 1447, 1437 (C=C, C=N), 1242, 1182, 1123 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.46 т (3H, Me, $^3\text{J}=7$ Гц), 4.12 к (2H, CH_2 , $^3\text{J}=7$ Гц), 6.94 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3\text{J}=8.2$ Гц), 7.03 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3\text{J}=7.5$ Гц), 7.07 с (1H, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 7.29 м (4H, $4\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.43 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3\text{J}=7.4$ Гц), 7.50 м (3H, $3\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.85 м (2H, $2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 8.16 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$, $^3\text{J}=7.7$ Гц), 8.96 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.93 (1C, Me), 64.12 (1C, CH_2), 100.40 (1C, $=\text{CH}_{\text{изокс.}}$), 112.17 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 120.83 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 122.06 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 122.23 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 126.09 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 127.61 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 129.32 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 131.09 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 133.02 ($1\text{CH}_{\text{аром.}}$), 157.30 (1C, N=CH), 124.64, 126.57, 147.94, 151.27, 156.61, 158.73, 159.15 ($7\text{C}_{\text{четв.}}$), 172.24 (C=O). Найдено, %: C 72.94; H 4.80; N 6.62. $[M]^+$ 412. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 72.80; H 4.89; N 6.79. *M* 412.44.

(E)-4-((2-Этоксипбензилиден)амино)фенил 5-(*p*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXIV). Выход 86%, т.пл. 140-141°C. ИК спектр, см^{-1} : 3136, 3100, 3055, 3040, 2983, 2921, 2897, 2854 (C-H), 1753 (C=O), 1615, 1600, 1587, 1575, 1501, 1487, 1473, 1446, 1411 (C=C, C=N), 1220, 1183, 1100 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ ,

м.д.: 1.46 т (3H, CH₂Me, ³J=6.9 Гц), 2.42 с (3H, Me), 4.12 к (2H, CH₂, ³J=6.9 Гц), 6.94 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.3 Гц), 7.01 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.03 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.5 Гц), 7.29 м (6H, 6CH_{аром.}), 7.43 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.4 Гц), 7.73 д (2H, 2CH_{аром.}, ³J=7.7 Гц), 8.15 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.7 Гц), 8.96 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.93 (1C, CH₂Me), 21.67 (1C, Me), 64.12 (1C, CH₂), 99.80 (1C, =CH_{изокс.}), 112.17 (1CH_{аром.}), 120.83 (1CH_{аром.}), 122.07 (2CH_{аром.}), 122.23 (2CH_{аром.}), 126.03 (2CH_{аром.}), 127.61 (1CH_{аром.}), 129.99 (2CH_{аром.}), 133.02 (1CH_{аром.}), 157.31 (1C, N=CH), 123.89, 124.64, 141.55, 147.97, 151.24, 156.55, 158.81, 159.15 (8C_{четв.}), 172.45 (C=O). Найдено, %: C 73.28; H 5.40; N 6.41. $[M]^+$ 426. C₂₆H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: C 73.23; H 5.20; N 6.57. M 426.46.

(E)-4-((2-Этоксibenзилден)амино)фенил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXV). Выход 78%, т.пл. 91-92°C. ИК спектр, см⁻¹: 3195, 3072, 3038, 2976, 2923, 2854 (C-H), 1746 (C=O), 1619, 1602, 1593, 1578, 1501, 1488, 1462 (C=C, C=N), 1227, 1183, 1103 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.47 т (3H, CH₂Me, ³J=7 Гц), 2.40 с (3H, Me), 2.52 с (3H, Me), 4.13 к (2H, CH₂, ³J=7 Гц), 6.95 д (1H, CH_{аром.}, ³J=8.3 Гц), 6.97 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.03 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.5 Гц), 7.22 с (2H, 2CH_{аром.}), 7.30 м (4H, 4CH_{аром.}), 7.43 т (1H, CH_{аром.}, ³J=7.5 Гц), 7.61 с (1H, CH_{аром.}), 8.15 д (1H, CH_{аром.}, ³J=7.7 Гц), 8.96 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.97 (1C, CH₂Me), 21.02 (1C, Me), 21.13 (1C, Me), 64.15 (1C, CH₂), 103.32 (1C, =CH_{изокс.}), 112.19 (1CH_{аром.}), 120.86 (1CH_{аром.}), 122.09 (2CH_{аром.}), 122.26 (2CH_{аром.}), 127.64 (1CH_{аром.}), 129.10 (1CH_{аром.}), 131.63 (1CH_{аром.}), 131.67 (1CH_{аром.}), 133.03 (1CH_{аром.}), 157.33 (1C, N=CH), 124.68, 125.90, 133.44, 136.20, 147.99, 151.28, 156.29, 158.91, 159.17 (9C_{четв.}), 172.47 (C=O). Найдено, %: C 73.77; H 5.52; N 6.29. $[M]^+$ 440. C₂₇H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: C 73.62; H 5.49; N 6.36. M 440.49.

Восстановление сложных эфиров азометинов до аминов (XXXVI-XXXVIII) (общая методика). К суспензии 3 ммоль боргидрида натрия в 40 мл абсолютного бензола прикапывали 9 ммоль сухой уксусной кислоты, перемешивали 20 мин и прибавляли 1.5 ммоль соответствующего сложного эфира азометина (XXXIII-XXXV). Выдерживали 4 часа при 20°C и добавляли 50 мл воды. Перемешивали 20 мин, отделяли органический слой, промывали 50 мл воды и сушили сульфатом натрия. Отгоняли растворитель в вакууме и добавляли 10 мл сухого метанола. Осадок отфильтровывали, промывали охлажденным метанолом и сушили в вакууме.

4-((2-Этоксibenзил)амино)фенил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XXXVI). Выход 88%, т.пл. 144-145°C. ИК спектр, см⁻¹: 3419 (NH), 3161, 3148,

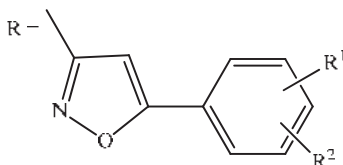
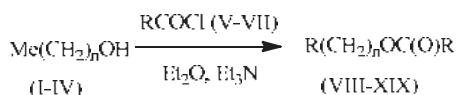
3134, 3064, 3034, 2984, 2920, 2867 (C-H), 1740 (C=O), 1611, 1599, 1590, 1573, 1523, 1492, 1473, 1453, 1447, 1439 (C=C, C=N), 1236, 1191, 1124 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.46 т (3H, Me, $^3J=7$ Гц), 4.10 к (2H, CH₂Me, $^3J=7$ Гц), 4.37 с (2H, CH₂N), 6.69 д (2H, 2CH_{аром.}, $^3J=8.9$ Гц), 6.91 д (1H, CH_{аром.}, $^3J=8.2$ Гц), 6.94 т (1H, CH_{аром.}, $^3J=7.5$ Гц), 7.04 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.08 д (2H, 2CH_{аром.}, $^3J=8.9$ Гц), 7.25 т (1H, CH_{аром.}, $^3J=7.7$ Гц), 7.33 д (1H, CH_{аром.}, $^3J=7.3$ Гц), 7.38 с (1H, NH), 7.51 м (3H, 3CH_{аром.}), 7.85 м (2H, 2CH_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.08 (1C, Me), 43.93 (1C, CH₂N), 63.61 (1C, CH₂Me), 100.39 (1C, =CH_{изокс.}), 111.29 (1CH_{аром.}), 113.44 (2CH_{аром.}), 120.50 (1CH_{аром.}), 121.93 (2CH_{аром.}), 126.06 (2CH_{аром.}), 128.45 (1CH_{аром.}), 128.97 (1CH_{аром.}), 129.28 (2CH_{аром.}), 130.99 (1CH_{аром.}), 126.66, 127.18, 141.37, 146.99, 156.85 (2C_{четв.}), 159.18 (7C_{четв.}), 172.03 (C=O). Найдено, %: C 72.58; H 5.47; N 6.68. C₂₅H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: C 72.45; H 5.35; N 6.76. M 414.45.

4-((2-Этоксibenзил)амино)фенил 5-(п-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXVII). Выход 94%, т.пл. 125-126°C. ИК спектр, см⁻¹: 3402 (NH), 3133, 3063, 3041, 2979, 2926, 2868 (C-H), 1743 (C=O), 1606, 1593, 1518, 1498, 1473, 1453, 1440, 1409 (C=C, C=N), 1244, 1192, 1110 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45 т (3H, CH₂Me, $^3J=6.9$ Гц), 2.43 с (3H, Me), 4.09 к (2H, CH₂Me, $^3J=6.9$ Гц), 4.37 с (2H, CH₂N), 6.68 д (2H, 2CH_{аром.}, $^3J=8.4$ Гц), 6.91 м (2H, 2CH_{аром.}), 6.98 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.07 д (2H, 2CH_{аром.}, $^3J=8.4$ Гц), 7.25 т (1H, CH_{аром.}, $^3J=7.4$ Гц), 7.32 м (4H, 3CH_{аром.}, NH), 7.73 д (2H, 2CH_{аром.}, $^3J=8.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.08 (1C, CH₂Me), 21.65 (1C, Me), 43.95 (1C, CH₂N), 63.62 (1C, CH₂Me), 99.80 (1C, =CH_{изокс.}), 111.30 (1CH_{аром.}), 113.44 (2CH_{аром.}), 120.51 (1CH_{аром.}), 121.95 (2CH_{аром.}), 126.01 (2CH_{аром.}), 128.45 (1CH_{аром.}), 128.98 (1CH_{аром.}), 129.96 (2CH_{аром.}), 123.99, 127.19, 141.41, 141.43, 146.98, 156.80, 156.86, 159.26 (8C_{четв.}), 172.24 (C=O). Найдено, %: C 72.95; H 5.61; N 6.51. C₂₆H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: C 72.88; H 5.65; N 6.54. M 428.48.

4-((2-Этоксibenзил)амино)фенил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XXXVIII). Выход 82%, т.пл. 91-93°C. ИК спектр, см⁻¹: 3417 (NH), 3168, 3138, 3063, 3036, 2978, 2926, 2872 (C-H), 1747 (C=O), 1611, 1602, 1589, 1576, 1515, 1494, 1474, 1454, 1422 (C=C, C=N), 1234, 1195, 1115 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.47 т (3H, CH₂Me, $^3J=7$ Гц), 2.41 с (3H, Me), 2.51 с (3H, Me), 4.10 к (2H, CH₂Me, $^3J=7$ Гц), 4.38 с (2H, CH₂N), 6.70 д (2H, 2CH_{аром.}, $^3J=8.8$ Гц), 6.90 д (1H, CH_{аром.}, $^3J=8$ Гц), 6.94 т (1H, CH_{аром.}, $^3J=7.5$ Гц), 6.96 с (1H, =CH_{изокс.}), 7.11 д (2H, 2CH_{аром.}, $^3J=8.8$ Гц), 7.25 м (4H, 3CH_{аром.}, NH), 7.34 д (1H, CH_{аром.}, $^3J=7.4$ Гц), 7.62 с (1H, CH_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.96 (1C, CH₂Me), 20.84 (1C, Me), 20.96 (1C, Me), 43.75 (1C, CH₂N), 63.48 (1C, CH₂Me), 103.16 (1C, =CH_{изокс.}), 111.16

(1CH_{аром.}), 113.32 (2CH_{аром.}), 120.38 (1CH_{аром.}), 121.81 (2CH_{аром.}), 128.30 (1CH_{аром.}), 128.78 (1CH_{аром.}), 128.89 (1CH_{аром.}), 131.46 (2CH_{аром.}), 125.78, 127.07, 133.26, 136.00, 141.26, 146.88, 156.39, 156.70, 159.20 (9C_{четв.}), 172.08 (C=O). Найдено, %: C 73.33; H 5.95; N 6.24. C₂₇H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: C 73.28; H 5.92; N 6.33. *M* 442.51.

По полностью аналогичной методике был проведен синтез 5-арилизоксазол-3-карбоксилатов длинноцепных спиртов (VIII-XIX), полученных этерификацией додекан-1-ола (I), пентадекан-1-ола (II), гексадекан-1-ола (III) и гептадекан-1-ола (IV) хлорангидридами 5-арилизоксазол-3-карбоновых кислот (V-VII) в среде сухого диэтилового эфира в присутствии триэтиламина при 20-23°C с выходом 78-89%.



R¹ – R² – H (V, VIII-XI);
 R¹ – H, R² – 4-Me (VI, XII-XV);
 R¹ – 2-Me, R² – 5-Me (VII, XVI-XIX);
 n – 11 (I, VIII, XII, XVI), 14 (II, IX, XIII, XVII),
 15 (III, X, XIV, XVIII), 16 (IV, XI, XV, XIX).

Лауриловый спирт (додекан-1-ол) (I) в небольшом количестве содержится в плодах некоторых citrusовых, обладает слабым жирным запахом с цветочно-citrusовыми нотами [6], используется в качестве аттрактанта для борьбы с некоторыми видами чешуйчатокрылых насекомых – вредителей плодовых деревьев.

Цетиловый спирт (пальмитиновый спирт, гексадекан-1-ол) (III) – одноатомный жирный спирт. Он был первым, полученным в истории химии жирным спиртом животного происхождения. В 1823 году французский химик Мишель Эжен Шевроль извлек его из спермацета – воскоподобного вещества из головы кашалота. Этому факту спирт обязан своему названию – на латыни *cetus* означает «кит». По данным CIR (Cosmetic Ingredient Review) цетиловый спирт

(III) не проявляет токсичности, мутагенности, не обладает раздражающим действием, не повышает чувствительность кожи и был признан безопасным для использования в составе косметических ингредиентов. вещества из фиброзного мешка кашалотов (откуда и название, см. греч. *κῆτος* – кит), где он находится в виде сложного эфира пальмитиновой кислоты – $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$. В промышленности цетиловый спирт (III) получают, наряду с другими высшими спиртами (I, II, IV), каталитическим присоединением окиси углерода и водорода к олефинам (т.н. гидроформилирование, или оксосинтез), с последующим восстановлением полученных альдегидов в спирты (I-IV); гидрированием пальмитиновой кислоты и другими способами. Цетиловый спирт (III) применяют в косметике и как сырье в производстве поверхностно-активных веществ (Локтев С.М., Клименко В.Л., Камзолкин В.В., Меняйло А.Т., Рудковский Д.М., Мушенко Д.В., Васильев И.А., Любомиллов В.И., Куценко А.И., Потарин М.М. Высшие жирные спирты. М.: Химия, 1970. 283 с.).

Сложные эфиры длинноцепных спиртов (VIII-XIX). К 10 ммоль спирта (I-IV) и 11 ммоль сухого триэтиламина, растворенных в 50 мл сухого диэтилового эфира при перемешивании добавляли порциями 11 ммоль хлорангидрида 5-арилизоксазол-3-карбоновой кислоты (V-VII). Реакционную смесь оставляли на 24 ч при 20-23°C, образовавшийся осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровывали и промывали небольшим количеством эфира. Эфирный раствор промывали 10%-ным водным раствором хлорида натрия и 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия. Растворитель удаляли.

1-Додеканил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (VIII). Выход 84%, т.пл. 40-41°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3148 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3085, 3055, 2996 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$); 2970, 2954, 2916, 2849 ($\text{C-H}_{\text{алиф.}}$); 1737, 1729 (C=O); 1611, 1591, 1571, 1471, 1450, 1440 (C=C , C=N); 1270, 1246, 1144, 1003 (C-O); 827, 815, 770, 766, 730, 715, 688, 675, 625 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 267 (15000). Найдено, %: С 74.23; Н 8.95; N 3.64. $[\text{M}]^+$ 357. $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 73.91; Н 8.74; N 3.92. М 357.49.

1-Пентадеканил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (IX). Выход 85%, т.пл. 49-50°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3151, 3133 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3070, 3060, 3003 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$); 2965, 2919, 2851 ($\text{C-H}_{\text{алиф.}}$); 1727 (C=O); 1611, 1592, 1571, 1471, 1449, 1440 (C=C , C=N); 1295, 1253, 1145, 1003 (C-O); 827, 813, 785, 766, 720, 689, 670, 625 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 267 (16 000). Найдено, %: С 75.38; Н 9.47; N 3.12. $[\text{M}]^+$ 399. $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 75.15; Н 9.33; N 3.51. М 399.57.

1-Гексадеканил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (X). Выход 78%, т.пл. 55-56°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3146 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3090, 3060, 3004 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$); 2970, 2960, 2917, 2849 ($\text{C-H}_{\text{алиф.}}$); 1735, 1729 (C=O); 1611, 1592, 1572, 1471, 1450, 1440 (C=C , C=N); 1297, 1257, 1248, 1144, 1004 (C-O); 827, 812, 766, 718, 689, 670, 625 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 267 (16 000). Найдено, %: С 75.81; Н 9.56; N 3.18. $[\text{M}]^+$ 413. $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 75.50; Н 9.50; N 3.39. М 413.59.

1-Гептадеканил 5-фенилизоксазол-3-карбоксилат (XI). Выход 89%, т.пл. 58-59°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3149, 3132 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3087, 3063, 3005 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$); 2955, 2918, 2849 ($\text{C-H}_{\text{алиф.}}$); 1727 (C=O); 1610, 1592, 1571, 1471, 1449, 1440 (C=C , C=N); 1298, 1255, 1251, 1140, 1008, 998 (C-O); 845, 830, 775, 766, 717, 690, 670, 625 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 267 (16 000). Найдено, %: С 76.05; Н 9.78; N 2.96. $[\text{M}]^+$ 427. $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 75.84; Н 9.66; N 3.28. М 427.62.

1-Додеканил 5-(п-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XII). Выход 88%, т.пл. 55-56°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3137 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3042, 3030 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$); 2953, 2918, 2895, 2875, 2850 ($\text{C-H}_{\text{алиф.}}$); 1728 (C=O); 1615, 1595, 1589, 1560, 1510, 1475, 1470, 1447, 1412 (C=C , C=N); 1290, 1255, 1245, 1213, 1190, 1140, 1121, 1015, 1000 (C-O); 828, 808, 777, 722, 683, 635, 625 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 274 (22 000). Найдено, %: С 74.58; Н 9.07; N 3.45. $[\text{M}]^+$ 371. $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 74.36; Н 8.95; N 3.77. М 371.51.

1-Пентадеканил 5-(п-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XIII). Выход 89%, т.пл. 57-58°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3140, 3131 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3050, 3030, 3020 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$); 2955, 2919, 2870, 1850 ($\text{C-H}_{\text{алиф.}}$); 1728 (C=O); 1614, 1593, 1585, 1465, 1510, 1466, 1448 (C=C , C=N); 1295, 1147, 1180, 1138, 1125, 998 (C-O); 824, 812, 775, 722, 680, 618 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 274 (21 000). Найдено, %: С 75.91; Н 9.63; N 3.08. $[\text{M}]^+$ 413. $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 75.50; Н 9.50; N 3.39. М 413.59.

1-Гексадеканил 5-(п-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XIV). Выход 85%, т.пл. 69-70°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3142 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3060, 3040, 3030 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$); 2954, 2918, 2885, 2870, 1850 ($\text{C-H}_{\text{алиф.}}$); 1728 (C=O); 1615, 1595, 1590, 1570, 1510, 1471, 1448, 1412 (C=C , C=N); 1294, 1246, 1139, 1121, 1040, 1001 (C-O); 821, 810, 777, 713, 680, 623 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 274 (21 000). Найдено, %: С 76.07; Н 9.78; N 3.02. $[\text{M}]^+$ 427. $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 75.84; Н 9.66; N 3.28. М 427.62.

1-Гептадеканил 5-(п-толил)изоксазол-3-карбоксилат (XV). Выход 88%, т.пл. 72-73°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3132 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3060, 3037, 3003 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$); 2964, 2917, 2855, 2849 ($\text{C-H}_{\text{алиф.}}$); 1737, 1731 (C=O); 1611, 1592, 1580, 1571, 1510,

1471, 1448, 1410 (C=C, C=N); 1296, 1247, 1185, 1139, 1120, 1014, 1007, 995 (C-O); 828, 814, 776, 720, 680, 635, 620 (C-H_{аром.}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 274 (21 000). Найдено, %: C 76.35; H 9.97; N 2.89. $[\text{M}]^+$ 441. $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 76.15; H 9.81; N 3.17. М 441.65.

1-Додеканил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XVI).

Выход 79%, т.пл. 43-44°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3175 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3060, 3026 (C-H_{аром.}); 2962, 2925, 2860, 2849 (C-H_{алиф.}); 1739 (C=O); 1618, 1595, 1571, 1506, 1465, 1427 (C=C, C=N); 1290, 1239, 1185, 1140, 1160, 1130, 1055, 1016, 1002 (C-O); 868, 822, 814, 777, 760, 740, 731, 720, 685, 626 (C-H_{аром.}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 266 (12 000). Найдено, %: C 75.13; H 9.29; N 3.32. $[\text{M}]^+$ 385. $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 74.77; H 9.15; N 3.63. М 385.54.

1-Пентадеканил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XVII).

Выход 80%, т.пл. 43-44°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3183 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3080, 3042, 3024 (C-H_{аром.}); 2957, 2918, 2871, 1850 (C-H_{алиф.}); 1729 (C=O); 1571, 1506, 1480, 1463 (C=C, C=N); 1291, 1245, 1213, 1186, 1153, 1121, 1044, 1006 (C-O); 890, 870, 822, 813, 773, 732, 720, 685, 625 (C-H_{аром.}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 266 (12 000). Найдено, %: C 76.10; H 9.60; N 2.99. $[\text{M}]^+$ 427. $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 75.84; H 9.66; N 3.28. М 427.62.

1-Гексадеканил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XVIII).

Выход 81%, т.пл. 49-50°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3184 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3075, 3042, 3023 (C-H_{аром.}); 2956, 2918, 2890, 2871, 1851 (C-H_{алиф.}); 1730 (C=O); 1572, 1509, 1463 (C=C, C=N); 1290, 1244, 1185, 1153, 1121, 1044, 1006 (C-O); 890, 863, 822, 813, 774, 723, 680, 670, 630 (C-H_{аром.}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 266 (12 000). Найдено, %: C 76.42; H 9.97; N 2.81. $[\text{M}]^+$ 441. $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 76.15; H 9.81; N 3.17. М 441.65.

1-Гептадеканил 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоксилат (XIX).

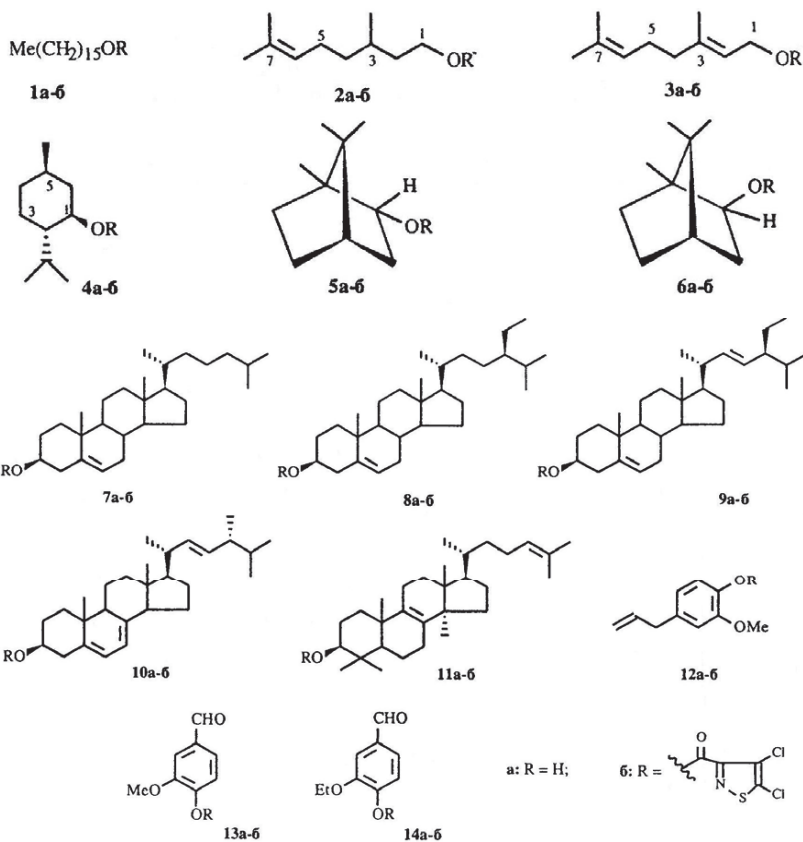
Выход 85%, т.пл. 53-54°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3183 ($=\text{CH}_{\text{изокс.}}$); 3080, 3039, 3021 (C-H_{аром.}); 2956, 2917, 2890, 2871, 2850 (C-H_{алиф.}); 1730 (C=O); 1572, 1508, 1471, 1464 (C=C, C=N); 1291, 1244, 1220, 1185, 1152, 1125, 1040, 1009 (C-O); 890, 870, 820, 813, 773, 716, 680, 626 (C-H_{аром.}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 266 (12 000). Найдено, %: C 76.79; H 10.06; N 2.80. $[\text{M}]^+$ 455. $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 76.44; H 9.95; N 3.07. М 455.67.

7.7. Синтез эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и некоторых терпеновых спиртов, стеринов и растительных фенолов

В работе [36] описано получение ряда сложных эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и некоторых терпеновых спиртов, стеринов и растительных фенолов. Активное развитие химии изотиазолов, разработка новых методов синтеза и изучение химических превращений их производных обусловлены широким диапазоном биологической активности, проявляемой этим классом гетероциклических соединений [455], в т.ч. антимикробной [456, 457], противовоспалительной, противотромбозной и антиконвульсивной [458, 459]. На основе производных изотиазолов разработаны препараты для лечения болезни Альцгеймера [460], ингибиторы сериновых протеаз [461, 462], физиологически активные соединения, взаимодействующие с глутаминовыми рецепторами [463].

Объектами для химической модификации были выбраны следующие природные спирты: цетиловый спирт **1a**, терпеновые спирты (цитронеллол **2a**, гераниол **3a**, $(-)-(1R,2S,5R)$ -ментол **4a**, борнеол **5a** и изоборнеол **6a**), стерины (холестерин **7a**, β -ситостерин **8a**, стигмастерин **9a**, эргостерин **10a** и ланостерин **11a**) и растительные фенолы (эвгенол **12a**, ванилин **13a** и ванилаль **14a**). Все эти соединения обладают разнообразной биологической активностью [211, 212, 237, 238]. Следует отметить, что биологическая активность эфиров карбоновых кислот обычно выше активности самих кислот и их солей [10]. Можно предположить, что биологическая активность сложных эфиров **16-146**, содержащих заведомо фармакофорный фрагмент 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты, окажется высокой. Для этих соединений следует ожидать проявления эффекта синергизма, вызванного взаимным влиянием фармакофорных групп.

Для синтеза сложных эфиров **16-146** использовали методику, заключающуюся во взаимодействии соответствующих спиртов и фенолов **1a-14a** с хлорангидридом 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты в абсолютном диэтиловом эфире в присутствии пиридина. К достоинствам этой методики относятся простота проведения реакции, мягкие условия, легкость выделения целевых продуктов и хорошая воспроизводимость результатов. В результате проведения этой реакции исходные спирты и фенолы **1a-14a** были превращены в соответствующие сложные эфиры **16-146** с препаративными выходами 80-94%.



Строение синтезированных сложных эфиров **16-146** было подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы в бензоле [207], ИК, УФ и ПМР спектров. Чистота полученных соединений **16-146** по данным ПМР спектроскопии, составляла $98 \pm 1\%$.

4,5-Дихлоризотиазол-3-карбоную кислоту получали по методике [464], хлорангидрид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты – [241].

Эфиры 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты **16-146**. К раствору 10 ммоль спирта и фенола **1a-14a** в 50 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли при $0-5^\circ\text{C}$ раствор 10 моль хлорангидрида 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты, и к полученной смеси при энергичном перемешивании прибавляли 10 моль пиридина. Реакционную смесь перемешивали при $20-23^\circ\text{C}$ 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина

отфильтровывали, фильтрат разбавляли эфиром, промывали водой и 5%-ным раствором NaHCO_3 . Сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Соединения **16**, **46**, **146** очищали низкотемпературной кристаллизацией из 96%-ного этанола, эфиры **26**, **36** – методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 100/160 мкм, элюент – бензол.

1-Гексадециловый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 16.

Выход 80%, т. пл. 37-38°C. Найдено (%): C 57.10, H 8.03, Cl 16.50, N 3.18, S 7.34. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ (%): C 56.86, H 7.87, Cl 16.78, N 3.32, S 7.59. *M*: найдено 409.7, вычислено 422.5. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 2955, 2918, 2852 (CH_{Alk}); 1735 ($\text{C}=\text{O}$); 1690 ($\text{C}=\text{C}$); 1475, 1410, 1356 (CNS); 1223, 1087 (C-O); 981, 940, 860, 840, 742, 718 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (10000), 238 (4000), 271 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.87 т (Me, $^3\text{J} = 5.8$), 1.15-1.95 м [28H , $(\text{CH}_2)_{14}$], 4.40 т (CH_2O , $^3\text{J} = 7.3$).

Цитронелловый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 26.

Выход 80%, d_{20}^{20} 1.1547, n_D^{20} 1.5120. Найдено (%): C 50.22, H 5.78, Cl 20.86, N 3.95, S 9.44. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ (%): C 50.00, H 5.69, Cl 21.09, N 4.17, S 9.54. *M*: найдено 328.8, вычислено 336.3. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3050 ($=\text{CH}$); 2963, 2925, 2870, 2855 (CH_{Alk}); 1736 ($\text{C}=\text{O}$); 1680 ($\text{C}=\text{C}$); 1460, 1412, 1377, 1354 (CNS); 1219, 1084 (C-O); 972, 933, 831, 739 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (13000), 238 (4000), 270 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.94 д (Me при C-3, $^3\text{J} = 5.5$), 1.57 с и 1.73 с (2Me при C-7), 4.46 т (CH_2 -1, $^3\text{J} = 7.6$), 5.08 д (H-6, дт, $^3\text{J} = 6.3$, $^4\text{J} = 1.1$).

Гераниоловый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 36.

Выход 88%, d_{20}^{20} 1.1899, n_D^{20} 1.5270. Найдено (%): C 50.42, H 5.24, Cl 20.91, N 4.07, S 9.38. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ (%): C 50.31, H 5.13, Cl 21.21, N 4.19, S 9.59. *M*: найдено 322.0, вычислено 334.3. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3055, 3020 ($=\text{CH}$); 2966, 2924, 2856 (CH_{Alk}); 1734 ($\text{C}=\text{O}$); 1670 ($\text{C}=\text{C}$); 1448, 1409, 1377, 1354 (CNS); 1215, 1082 (C-O); 968, 915, 833, 782, 738 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (19000), 137 (4000), 271 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.57 с (Me при C-3), 1.65 с и 1.73 с (2Me при C-7), 4.91 д (CH_2 -1, $^3\text{J} = 7.5$), 5.02 дт (H-6), 5.52 т (H-2, $^3\text{J} = 7.5$).

(-)-(1*R*,2*S*,5*R*)-ментоловый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 46. Выход 84%, т. пл. 47-48°C. Найдено (%): C 50.13, H 5.86, Cl 20.89, N 3.97, S 9.33. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ (%): C 50.00, H 5.69, Cl 21.09, N 4.17, S 9.54. *M*: найдено 324.8, вычислено 336.3. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 2960, 2949, 2940, 2919, 2890, 2864, 2847 (CH_{Alk}); 1721 ($\text{C}=\text{O}$); 1675 ($\text{C}=\text{C}$); 1456, 1405, 1380, 1365, 1352 (CNS); 1219, 1083 (C-O); 976, 954, 912, 851, 737 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ):

207 (11000), 38 (4000), 270 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.83 д (Me при C-3, $^3J = 7.0$), 0.96 д (Me₂C, $^3J = 7.0$), 5.05 дт (H-1, $^3J_{aa} = 10.2$, $^3J_{ac} = 4.7$).

Борнеоловый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 56.

Выход 89%, т. пл. 76-77°C. Найдено (%): C 50.54, H 5.16, Cl 20.92, N 4.02, S 9.44. Вычислено для C₁₄H₁₇Cl₂NO₂S (%): C 50.31, H 5.13, Cl 21.21, N 4.19, S 9.59. *M*: найдено 325.3, вычислено 334.3. ИК спектр (ν , см⁻¹): 2983, 2955, 2934, 2884, 2870 (CH_{Alk}); 1734, 1718 (C=O); 1485, 1452, 1416, 1389, 1361, 1350 (CNS); 1242, 1018 (C-O); 995, 964, 888, 866, 783, 748, 727 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (10000), 238 (4000), 270 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.93 с (Me), 0.94 с (Me), 0.97 с (Me, с), 5.18 ддд (H-2).

Изоборнеоловый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 66.

Выход 86%, т. пл. 56-57°C. Найдено (%): C 50.57, H 5.18, Cl 20.97, N 4.08, S 9.47. Вычислено для C₁₄H₁₇Cl₂NO₂S (%): C 50.31, H 5.13, Cl 21.21, N 4.19, S 9.59. *M*: найдено 323.1, вычислено 334.3. ИК спектр (ν , см⁻¹): 2981, 2951, 2934, 2877 (CH_{Alk}); 1725 (C=O); 1484, 1455, 1408, 1391, 1357, 1348 (CNS); 1244, 1226, 1049 (C-O); 984, 962, 885, 854, 784, 746 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (10000), 238 (4000), 270 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.90 с (Me), 0.97 с (Me, с), 1.08 с (Me), 5.00 т (H-2).

Холестериновый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 76.

Выход 93%, т. пл. 156-157°C. Найдено (%): C 65.93, H 8.12, Cl 12.34, N 2.29, S 5.51. Вычислено для C₃₁H₄₅Cl₂NO₂S (%): C 65.71, H 8.00, Cl 12.51, N 2.47, S 5.66. *M*: найдено 543.8, вычислено 566.7. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3040 (=CH); 2951, 2908, 2868, 2851 (CH_{Alk}); 1731 (C=O); 1670, 1640 (C=C); 1486, 1439, 1406, 1381, 1356 (CNS); 1226, 1082 (C-O); 997, 982, 968, 946, 860, 830, 748 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (13000), 238 (4000), 270 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.64 с (Me-18), 0.80-0.96 м (Me-21, Me-26, Me-27), 1.08 с (Me-19), 4.70-5.10 м (H-3), 5.45 д (H-6).

β -Ситостериновый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 86.

Выход 94%, т. пл. 103-104°C. Найдено (%): C 66.97, H 8.51, Cl 11.73, N 2.20, S 5.22. Вычислено для C₃₃H₄₉Cl₂NO₂S (%): C 66.65, H 8.30, Cl 11.92, N 2.36, S 5.39. *M*: найдено 576.4, вычислено 594.7. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3035 (=CH); 2957, 2940, 2905, 2867 (CH_{Alk}); 1730 (C=O); 1670, 1636 (C=C); 1466, 1406, 1379, 1356 (CNS); 1227, 1083 (C-O); 998, 983, 860, 835, 743 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (13000), 237 (4000), 270 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.67 с (Me-18), 1.12 с (Me-19), 4.70-5.20 м (H-3), 5.41 т (H-6).

Сигмастериновый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 96.

Выход 92%, т. пл. 170-171°C. Найдено (%): C 67.12, H 8.13, Cl 11.74, N 2.23, S 5.26. Вычислено для $C_{33}H_{47}Cl_2NO_2S$ (%): C 66.87, H 7.99, Cl 11.96, N 2.36, S 5.41. *M*: найдено 574.9, вычислено 592.7. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3040 (=CH); 2954, 2934, 2900, 2867, 2851, 2820 (CH_{Alk}); 1730 (C=O); 1640 (C=C); 1459, 1442, 1408, 1380, 1357 (CNS); 1230, 1084 (C-O); 995, 971, 963, 832, 740 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (20000), 237 (4000), 271 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.72 с (Me-18), 0.74-0.95 м (3Me), 1.07 с (Me-19), 4.73-5.20 м (H-3), 5.05-5.52 м (H-6, H-22, H-23).

Эргостериновый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 106.

Выход 89%, т. пл. 152-153°C. Найдено (%): C 66.83, H 7.65, Cl 12.13, N 2.18, S 5.31. Вычислено для $C_{32}H_{43}Cl_2NO_2S$ (%): C 66.65, H 7.52, Cl 12.30, N 2.43, S 5.56. *M*: найдено 559.8, вычислено 576.7. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3040 (=CH); 2956, 2871 (CH_{Alk}); 1731 (C=O); 1670, 1655, 1637, 1620 (C=C); 1459, 1407, 1382, 1356 (CNS); 1226, 1083 (C-O); 995, 983, 969, 938, 830, 741 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (19000), 263 (11000), 270 (14000), 280 (14000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.63 с (Me-18), 0.75-1.05 м (4Me), 1.08 с (Me-19), 4.75-5.20 м (H-3), 5.10-5.80 м (H-6, H-7, H-22, H-23).

Ланостериновый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 116.

Выход 88%, т. пл. 104-105°C. Найдено (%): C 67.62, H 8.32, Cl 11.48, N 2.19, S 5.11. Вычислено для $C_{34}H_{49}Cl_2NO_2S$ (%): C 67.31, H 8.14, Cl 11.69, N 2.31, S 5.29. *M*: найдено 588.2, вычислено 606.7. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3050 (=CH); 2950, 2876, 2840 (CH_{Alk}); 1737 (C=O); 1653 (C=C); 1466, 1454, 1394, 1372, 1342 (CNS); 1242, 1084 (C-O); 978, 960, 926, 870, 857, 732 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (20000), 237 (4000), 271 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.71 с (Me-18), 0.80-1.04 м (4Me), 1.06 с (Me-19), 1.61 с и 1.69 с (Me-26, Me-27), 4.40-4.70 м (H-3), 4.70-5.25 м (H-24).

Эвгеноловый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 126.

Выход 86%, т. пл. 44-45°C. Найдено (%): C 49.03, H 3.38, Cl 20.26, N 3.87, S 9.17. Вычислено для $C_{14}H_{11}Cl_2NO_3S$ (%): C 48.85, H 3.22, Cl 20.60, N 4.07, S 9.32. *M*: найдено 327.8, вычислено 344.2. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3070, 3004 (=CH и CH_{Ar}); 2975, 2937, 2920, 2890, 2839 (CH_{Alk}); 1741 (C=O); 1637 (C=C); 1604, 1509 (Ar); 1468, 1451, 1421, 1415, 1401, 1356 (CNS); 1324, 1289, 1270, 1202, 1185, 1149, 1120, 1072, 1036 (C-O); 995, 963, 947, 909, 903, 976, 836, 808, 777, 741, 706 (CCl и CH_{Ar}). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (20000), 222 (10000), 238 (4000), 270 (6000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.41 д (CH_2 , $^3J = 7.0$), 3.82 с (MeO), 4.85-5.30 м (=CH₂), 5.70-6.27 м (=CH), 6.65-7.27 м (C_6H_3).

Ванилиновый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 136.

Выход 83%, т. пл. 163-164°C. Найдено (%): С 43.62, Н 2.25, Cl 21.14, N 3.99, S 9.43. Вычислено для $C_{12}H_7Cl_2NO_4S$ (%): С 43.39, Н 2.12, Cl 21.37, N 4.22, S 9.65. *М*: найдено 316.5, вычислено 332.2. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3120, 3084, 3055 (CH_{Ar}); 2996, 2973, 2942, 2915, 2869, 2837, 2742 (CH_{Alk}); 1749, 1685 ($C=O$); 1665 ($C=C$); 1601, 1590, 1508, 1468, 1449, 1425, 1397, 1380, 1355, 1318 (CNS и Ar); 1285, 1270, 1185, 1156, 1111, 1087, 1025 ($C-O$); 963, 854, 864, 839, 819, 781, 741, 707 (CCl и CH_{Ar}). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (21000), 223 (20000), 259 (13000), 308 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.92 с (MeO), 7.15-7.60 м (C_6H_3), 9.94 с (CHO).

Ванилалевый эфир 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты 146.

Выход 81%, т. пл. 161-162°C. Найдено (%): С 45.38, Н 2.74, Cl 20.17, N 3.91, S 8.98. Вычислено для $C_{13}H_9Cl_2NO_4S$ (%): С 45.10, Н 2.62, Cl 20.48, N 4.05, S 9.26. *М*: найдено 324.6, вычислено 346.2. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3115, 3080, 3055 (CH_{Ar}); 2991, 2960, 2939, 2905, 2890, 2870, 2845, 2795, 2755, 2737 (CH_{Alk}); 1750, 1694 ($C=O$); 1670 ($C=C$); 1602, 1589, 1508, 1480, 1435, 1398, 1383, 1353, 1316 (CNS и Ar); 1288, 1269, 1185, 1159, 1112, 1072, 1039 ($C-O$); 975, 966, 954, 867, 839, 819, 786, 742, 709 (CCl и CH_{Ar}). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (201000), 2223 (20000), 2589 (123000), 308 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.36 т (Me, $^3J = 7.4$), 4.18 к (CH_2 , $^3J = 7.4$), 7.20-7.65 м (C_6H_3), 9.97 с (CHO). Рис. 46.

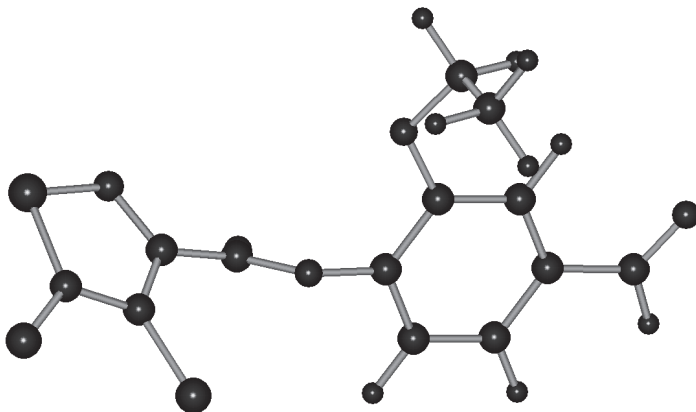


Рис. 46. МПДП ПМЗ модель соединения **146**,

теплота образования $H_f = -95.4$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.9$ Дб.

Более подробно материалы подглавы 7.7 изложены в работах [36, 429].

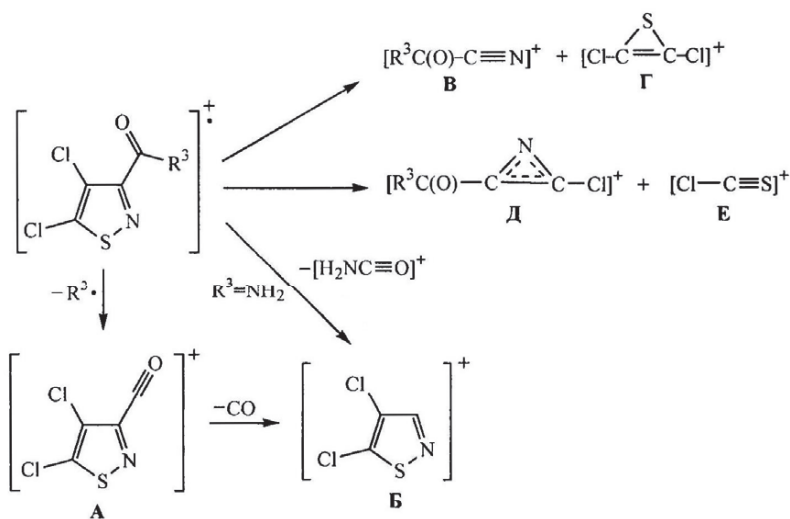
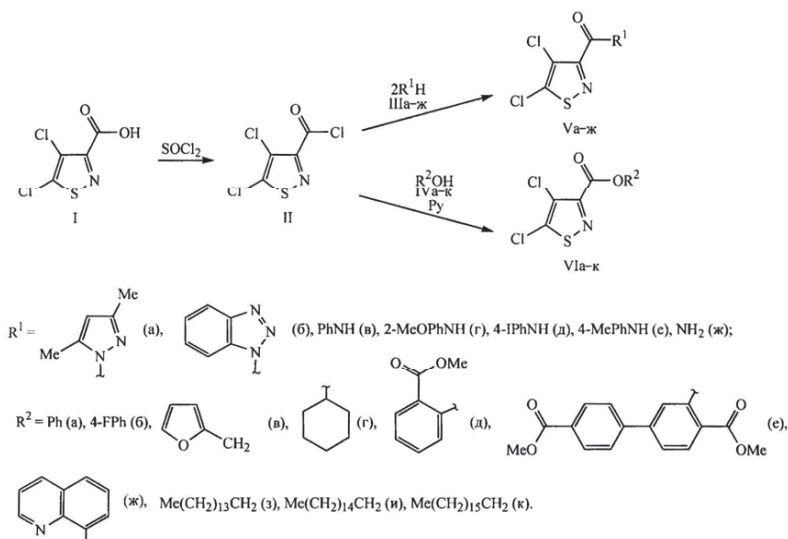
7.8. Синтез амидов и эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты

Значительная часть работ по синтезу и исследованию свойств эфиров изотиазолкарбоновых кислот направлена на выявление их биологической активности, в т. ч. антимикробной [465], фунгицидной [466-468] и гербицидной [469]. При использовании в качестве гербицидов в композициях с другими пестицидами, производные изотиазола проявляют синергический эффект и усиливают действие таких известных препаратов, как *дикамба*, *глифосат*, гербицидов на основе феноксимасляной и феноксипропионовой кислот [470].

Ранее был описан удобный метод синтеза 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (I) на основе реакции построения изотиазольного цикла [464]. В результате предварительных исследований было установлено, что кислота (I) малоактивна в реакциях этерификации алифатическими спиртами, катализируемыми концентрированными минеральными кислотами [471].

В работе [37] для получения ряда амидов (Va-ж) и сложных эфиров (VIa-к) 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты в качестве реагентов для их синтеза были выбраны функционально замещенные ароматические и гетероциклические амины (IIIa-е), аммиак (III), функционально замещенные спирты с длинной цепью и фенолы (IVa-к). Большинство этих соединений (IIIa-е, IVa-к) сами обладают разнообразной биологической активностью. Следует также отметить, что биологическая активность эфиров карбоновых кислот обычно выше, чем активность самих кислот и их солей [10]. Предполагается, что биологическая активность амидов и сложных эфиров, полученных на основе аминов и спиртов, содержащих заведомо фармакофорные фрагменты (IIIa-е, IVa-к), и остатки 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (I), окажется достаточно высокой. Авторы работы [37] предполагали проявление эффекта внутреннего синергизма, вызванного взаимным усиливающим влиянием фармакофорных групп в целевых соединениях (Va-ж, VIa-к).

Для синтеза амидов (Va-ж) и сложных эфиров (VIa-к) была использована методика, заключающаяся во взаимодействии соответствующих аминов или спиртов (IIIa-е, IVa-к) с хлорангидридом 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (II) в абсолютном диэтиловом эфире. Хлорангидрид (II) получали с выходом 98.3% кипячением 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (I) с хлористым тиоилом в четыреххлористом углероде [241].



Основными достоинствами при получении амидов и сложных эфиров (Va-ж, VIа-к) по данной методике являются простота проведения синтеза, мягкие условия реакции, легкость выделения целевых соединений и хорошая воспроизводимость результатов [94]. Соответствующие амиды (Va-ж) и сложные эфиры (VIа-к) были получены с препаративными выходами 75-93%. Их чистота, согласно данных хромато-масс-спектрометрии, составляла 97.5-99.8%.

Состав и структура амидов и сложных эфиров (Va-ж, VIa-к) были установлены на основании данных элементного анализа, ИК, УФ, ПМР и масс-спектров. В ИК спектрах амидов (Va-ж) колебания связи C=O амидной группы характеризуют интенсивные полосы в области 1720-1656 см⁻¹, связям N-H соединений (Vb-ж) отвечают полосы с частотами 3432-3249 см⁻¹. В ИК спектрах сложных эфиров (VIa-к) отсутствуют полосы поглощения ν (ОН) исходных спиртов и имеются полосы валентных колебаний связей C=O и C-O в интервалах 1757-1719 и 1285-1008 см⁻¹ соответственно. Изотиазольному циклу во всех синтезированных соединениях соответствуют три полосы в интервале 1512-1311 см⁻¹.

В ПМР спектрах соединений (Va-ж, VIa-к) присутствуют сигналы углеводородных остатков исходных аминов и спиртов, интегральные интенсивности которых согласуются со сделанными отнесениями. Группу NH в амидах (Vb-ж) характеризует уширенный синглет с δ 8.15-9.53 м. д.

В УФ спектрах амидов (Va-ж) и сложных эфиров (VIa-к) присутствуют три максимума поглощения, из которых наиболее интенсивная находится в области 204-208 нм, за исключением пиразолиламида (Va) и содержащего остаток хинолина сложного эфира (VIж), в спектрах которых наиболее интенсивные полосы находятся при 254 и 243 нм соответственно. Особенности спектров этих соединений связаны с наличием в их молекулах сильных хромофоров – пиразольного и хинолинового остатков.

Исчерпывающие доказательства строения амидов (Va-ж) и сложных эфиров (VIa-к) были получены при их масс-спектрометрическом исследовании. В их масс-спектрах присутствуют группы пиков молекулярных ионов, в которых соотношение интенсивностей основных изотопных составляющих (100 : 65) [249] указывает на наличие двух атомов хлора в ионе [247, 248]. Фрагментация молекулярных ионов может протекать по нескольким направлениям, основными из которых являются характерный распад амидной и сложноэфирной группы [472] с образованием ионов **A** и **B**, элиминирование хлора и типичный для изотиазолов [473, 474] распад гетероцикла с образованием ионов **B-E**.

Было установлено, что преобладающим направлением для изотиазолиламидов (Va-ж) и изотиазолилэфиров (VIa-к) является фрагментация боковой цепи, что подтверждается присутствием в спектрах соединений ионов **A** [*m/z* 180 (рассматриваются хлорсодержащие ионы с изотопом ³⁵Cl)] и **B** (*m/z* 152), а также продуктов элиминирования хлора этими ионами. Ионы **B** и **D**, которые

должны получаться в результате распада изотиазольного цикла исходных молекул, в спектрах не обнаружены, что объясняется конкурирующим процессом фрагментации амидной с сложноэфирной групп. Однако, в спектрах всех соединений присутствуют характерные для распада изотиазолов ионы Г (m/z 126) и Е (m/z 79), образование которых может происходить как в ходе фрагментации молекулярного иона, так и при распаде ионов А и Б.

Хлорангидрид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (II). К раствору 1.98 г (10 ммоль) 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (I) в 30 мл четыреххлористого углерода приливали 7.14 г (60 ммоль) хлористого тионила и кипятили 16 ч, после чего растворитель и избыток хлористого тионила отгоняли в вакууме. Сухой остаток переносили на фильтр, промывали гексаном и перекристаллизовывали из смеси гексан-эфир, 1 : 2. Выход хлорангидрида (II) – 2.12 г (98%), т. пл. 66-68°C. ИК спектр, (ν , cm^{-1}): 1765 (C=O); 1477, 1440, 1353, 1320 (изотиазол); 865, 853, 735 (CCl). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 214 (12000), 249 (6000), 284 (4000). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 215 (7) [M^+], 180 (100), 152 (20), 126 (911), 117 (939), 82 (32), 79 (17), 44 (28). Найдено (%): C 22.24, Cl 48.89, N 6.51, S 14.72. M^+ 215. Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{NOS}$ (%): C 22.19, Cl 49.13, N 6.47, S 14.81. M 216.46.

3,5-Диметилпиразол-1-ил-4,5-дихлоризотиазол-3-илкетон (Va). К раствору 2.17 г (10 ммоль) хлорангидрида 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (II) в 30 мл абсолютного диэтилового эфира приливали по каплям при 10-15°C раствор 1.92 г (20 ммоль) 3,5-диметилпиразола в 20 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 20-25°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, эфиром, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из смеси хлороформа с гексаном, 2 : 1. Получали 2.44 г (88%) соединения (Va), т. пл. 92-93°C. ИК спектр, (ν , cm^{-1}): 3115 (=CH); 2993, 2936 (CH_{Alk}); 1712 (C=O); 1620 (C=C); 1596 (C=N); 1502, 1408, 1339 (изотиазол). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (6000), 220 (6000), 254 (12000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 2.18 с (3H, Me), 2.64 с (3H, Me), 6.07 с (1H, =CH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 275 (5) [M^+], 240 (84), 180 (61), 152 (20), 126 (7), 117 (18), 95 (100), 79 (7). Найдено (%): C 39.43, H 2.48, Cl 25.39, N 14.92, S 11.94. M^+ 275. Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_3\text{OS}$ (%): C 39.14, H 2.56, Cl 25.67, N 15.22, S 11.61. M 276.15.

Соединения (Vб-е) получали аналогично из хлорангидрида 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (II) и соответствующих N-нуклеофилов (IIIб-е).

1,2,3-Бензотриазол-1-ил-4,5-дихлоризотиазол-3-илкетон (Vб). Выход 87%, т. пл. 150-151°C (метанол). ИК спектр, (ν , см^{-1}): 3102 ($=\text{CH}$); 1720 ($\text{C}=\text{O}$); 1620, 1590 ($\text{C}=\text{C}$); 1500, 1390, 1357 (изотиазол). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (21000), 260 (9000), 274 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 7.33-7.59 м и 7.74-7.98 м (2Н и 2Н, C_6H_4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 298 (4) [M^+], 263 (72), 180 (58), 152 (17), 126 (6), 118 (100), 79 (10). Найдено (%): С 40.27, Н 1.30, Cl 23.49, N 18.81, S 11.00. M^+ 298. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OS}$ (%): С 40.15, Н 1.35, Cl 23.70, N 18.73, S 11.00. M 299.14.

N-Фениламид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (Vв). Выход 80%, т. пл. 160-162°C (хлороформ-гексан, 2 : 1). ИК спектр, (ν , см^{-1}): 3251 (NH); 3075 ($=\text{CH}$); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1602, 1560, 1540 ($\text{C}=\text{C}$); 1496, 1355, 1312 (изотиазол). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (12000), 237 (9000), 278 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 6.98-7.86 м (5Н, C_6H_5), 8.85 уш. с (1Н, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 272 (49) [M^+], 237 (9), 180 (100), 152 (20), 126 (7), 117 (17), 92 (14), 79 (10). Найдено (%): С 44.12, Н 2.17, Cl 26.02, N 10.28, S 11.68. M^+ 272. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OS}$ (%): С 43.97, Н 2.22, Cl 25.96, N 10.26, S 11.74. M 273.14.

N-(2-Метоксифенил)амид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (Vг). Выход 85%, т. пл. 132-133°C (хлороформ-гексан, 2 : 1). ИК спектр, (ν , см^{-1}): 3371 (NH); 3020 ($=\text{CH}$); 1686 ($\text{C}=\text{O}$); 1603, 1533 ($\text{C}=\text{C}$); 1486, 1377, 1347 (изотиазол). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 208 (23000), 242 (14000), 312 (7000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.93 с (3Н, Me), 6.92-7.13 м и 8.40-8.55 м (3Н и 1Н, C_6H_4), 9.53 уш. с (1Н, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 302 (23) [M^+], 267 (11), 180 (100), 152 (25), 126 (4), 122 (15), 92 (18), 79 (11). Найдено (%): С 43.81, Н 2.81, Cl 23.18, N 8.91, S 10.72. M^+ 302. Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (%): С 43.58, Н 2.67, Cl 23.39, N 9.24, S 10.57. M 303.17.

N-(4-Иодфенил)амид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (Vд). Выход 89%, т. пл. 153-155°C (хлороформ-гексан, 2 : 1). ИК спектр, (ν , см^{-1}): 3400 (NH); 1656 ($\text{C}=\text{O}$); 1606, 1563 ($\text{C}=\text{C}$); 1485, 1393, 1311 (изотиазол). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (23000), 250 (17000), 310 (1000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 6.63 д (2Н_{аром.}, ^3J 8.7 Гц), 7.42 д (2Н_{аром.}, ^3J 8.7 Гц), 8.43 уш. с (1Н, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 398 (12) [M^+], 363 (12), 218 (35), 180 (100), 152 (28), 126 (6), 117 (19), 79 (6). Найдено (%): С 29.89, Н 1.32, Cl+I 49.69, N 7.04, S 7.99. M^+ 398. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{IN}_2\text{OS}$ (%): С 30.10, Н 1.27, Cl 17.77, I 17.77, N 7.02, S 8.03. M 399.03.

N-(4-Метилфенил)амид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (Ve). Выход 84%, т. пл. 127-129°C (хлороформ-гексан, 2 : 1). ИК спектр, (ν , см^{-1}):

3249 (NH); 3063 (=CH); 1662 (C=O); 1603, 1556 (C=C); 1512, 1354, 1312 (изотиазол). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (19000), 238 (13000), 280 (7000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 2.34 с (3H, Me), 7.15 д (2H_{аром.}, 3J 7.7 Гц), 7.55 д (2H_{аром.}, 3J 7.7 Гц), 8.82 уш. с (1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 286 (19) [M^+], 251 (23), 180 (100), 152 (25), 126 (10), 117 (21), 106 (17), 79 (12). Найдено (%): C 45.87, H 2.96, Cl 24.41, N 10.02, S 10.93. M^+ 286. Вычислено для C₁₁H₈Cl₂N₂OS (%): C 46.00, H 2.81, Cl 24.69, N 9.76, S 11.16. M 287.17.

Амид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (Vж). К 2.17 г (10 ммоль) хлорангидрида 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (II) приливали при 20-23°C 10 мл 25%-ного водного аммиака и перемешивали 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из метанола. Выход 1.71 г (87%), т. пл. 173-174°C. ИК спектр, (ν , см⁻¹): 3432 (NH₂), 1712 (C=O); 1613 (C-N); 1440, 1347, 1311 (изотиазол). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (8000), 228 (5000), 270 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 8.15 уш. с (2H, NH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 196 (46) [M^+], 180 (22), 152 (32), 126 (7), 117 (56), 79 (17), 44 (100). Найдено (%): C 24.63, H 1.14, Cl 36.01, N 14.19, S 16.32. M^+ 196. Вычислено для C₄H₂Cl₂N₂OS (%): C 24.38, H 1.03, Cl 35.98, N 14.22, S 16.27. M 197.04.

Фенил(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат (VIa). К раствору 1.12 г (10 ммоль) фенола в 50 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли при 20-25°C 2.17 г (10 ммоль) хлорангидрида 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (II) и к полученному раствору добавляли в один прием 0.79 г (10 ммоль) пиридина. Реакционную смесь энергично перемешивали 5 мин и оставляли на 24-36 ч при 20-25°C. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат разбавляли эфиром, промывали водой, 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия и сушили хлоридом кальция. Осушитель отфильтровывали, после чего растворитель отгоняли, остаток очищали низкотемпературной кристаллизацией из 96%-ного этанола. Выход эфира (VIa) 2.04 г (75%), т. пл. 110-112°C. ИК спектр, (ν , см⁻¹): 3070 (=CH); 1723 (C=O); 1640, 1545, 1490 (C=C); 1440, 1363, 1337 (изотиазол); 1207, 1086 (C-O). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (9000), 236 (3000), 270 (4000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 7.62-7.92 м и 8.10-8.44 м (3H и 2H, C₆H₅). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 273 (9) [M^+], 180 (100), 152 (24), 126 (11), 117 (12), 93 (10), 79 (8). Найдено (%): C 44.02, H 1.78, Cl 26.00, N 5.14, S 11.83. M^+ 273. Вычислено для C₁₀H₅Cl₂NO₂S (%): C 43.81, H 1.84, Cl 25.86, N 5.11, S 11.70. M 274.12.

Соединения (VIб-к) получали аналогично из хлорангидрида 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (II) и соответствующих спиртов и фенолов (IVб-к).

4-Фторфенил(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат (VIб). Выход 82%, т. пл. 124-125°C (этанол). ИК спектр, (ν , см⁻¹): 3075 (=CH); 1747 (C=O); 1598, 1505 (C=C); 1480, 1399, 1358 (изотиазол); 1201, 1081 (C-O); 1177 (C-F). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (16000), 240 (4000), 270 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 7.05-7.13 м (4H, C₆H₄). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 291 (5) [M^+], 272 (4), 180 (100), 152 (18), 126 (3), 117 (18), 111 (8), 95 (10), 82 (29), 79 (7). Найдено (%): C 41.24, H 1.41, Cl+F 30.59, N 4.95, S 10.79. M^+ 291. Вычислено для C₁₀H₄Cl₂FNO₂S (%): C 41.11, H 1.38, Cl 24.27, F 6.50, N 4.80, S 10.98. M 292.11.

Фурфурил(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат (VIв). Выход 71%, т. пл. 87-89°C (этанол). ИК спектр, (ν , см⁻¹): 3133 (=CH); 1724 (C=O); 1615, 1569 (C=C); 1501, 1414, 1353 (изотиазол); 1228, 1084 (C-O). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (16000), 220 (14000), 274 (6000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 5.38 с (2H, OCH₂), 6.32-6.46 м (1H, =CH), 6.56 д (1H, =CH, ³J 3.2 Гц), 7.45 д (1H, =CH-O-, ³J 1.8 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 277 (3) [M^+], 242 (3), 180 (7), 152 (14), 126 (3), 117 (8), 97 (100), 81 (63), 79 (8). Найдено (%): C 38.65, H 2.01, Cl 25.32, N 4.99, S 11.61. M^+ 277. Вычислено для C₉H₅Cl₂NO₃S (%): C 38.87, H 1.82, Cl 25.49, N 5.04, S 11.53. M 278.11.

Циклогексил(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат (VIг). Выход 78%, т. пл. 45-46°C (этанол). ИК спектр, (ν , см⁻¹): 2938, 2857 (CH_{Alk}); 1731 (C=O); 1480, 1383, 1345 (изотиазол); 1236, 1008 (C-O). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (11000), 240 (5000), 276 (6000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 1.10-2.15 м [10H, (CH₂)₅], 4.85-5.35 м (1H, C¹H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 279 (3) [M^+], 244 (6), 196 (71), 180 (100), 152 (17), 126 (5), 117 (23), 99 (19), 83 (29), 79 (14). Найдено (%): C 42.65, H 4.01, Cl 25.32, N 4.99, S 11.59. M^+ 279. Вычислено для C₁₀H₁₁Cl₂NO₂S (%): C 43.87, H 3.97, Cl 25.31, N 5.00, S 11.44. M 280.18.

2-(Метоксикарбонил)фенил(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат (VIд). Выход 89%, т. пл. 77-78°C (этанол). ИК спектр, (ν , см⁻¹): 3070, 3005 (=CH); 2957 (CH_{Alk} Me); 1757, 1719 (C=O); 1606, 1579 (C=C); 1488, 1399, 1352 (изотиазол); 1204, 1192, 1083, 1070 (C-O). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (27000), 226 (15000), 274 (8000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.80 с (3H, Me), 7.20-7.70 м и 8.10 д (3H и 1H, C₆H₄, ³J 7.2 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 331 (5) [M^+], 296 (9), 196 (17), 180 (100), 152 (32), 135 (21), 126 (9), 117 (16), 82 (19), 79 (8). Найдено (%): C 43.33, H

2.10, Cl 21.22, N 4.19, S 9.63. M^+ 331. Вычислено для $C_{12}H_7Cl_2NO_4S$ (%): C 43.39, H 2.13, Cl 21.35, N 4.22, S 9.65. M 332.16.

5-[4-(Метоксикарбонил)фенил-2-метоксикарбонил]фенил(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат (VIe). Выход 93%, т. пл. 104-105°C (этанол). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): 3074, 3001 ($=CH$); 2952 (CH_{Alk} Me); 1746, 1724 ($C=O$); 1609, 1560, 1521 ($C=C$); 1492, 1391, 1355 (изотиазол); 1285, 1249, 1208, 1193, 1113 ($C-O$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 204 (28000), 274 (17000), 330 (3000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 3.92 с (3H, Me), 3.96 с (3H, Me), 7.47-7.63 м (4H, C_6H_4), 7.93-8.20 м (3H, C_6H_3). Масс-спектр, m/z ($I_{omn.}$, %): 465 (4) [M^+], 196 (14), 180 (100), 152 (32), 135 (29), 126 (11), 117 (14), 79 (8). Найдено (%): C 51.56, H 2.71, Cl 15.12, N 3.08, S 6.83. M^+ 465. Вычислено для $C_{20}H_{13}Cl_2NO_6S$ (%): C 51.51, H 2.82, Cl 15.20, N 3.00, S 6.88. M 466.30. Рис. 47.

8-Хинолил(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат (VIж). Выход 77%, т. пл. 157-158°C (этанол). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): 3010 ($=CH$); 1747 ($C=O$); 1625, 1595, 1500 ($C=C$); 1470, 1388, 1350 (изотиазол); 1232, 1087 ($C-O$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 205 (21000), 243 (36000), 272 (5000), 318 (2000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 7.26-7.86 м (4H, C_6H_4), 8.19 дд (1H, C_6H , 3J 8.2 Гц), 8.89 дд (1H, C_6H , 3J 4.7 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{omn.}$, %): 324 (9) [M^+], 289 (5), 261 (34), 245 (8), 180 (100), 152 (19), 126 (6), 117 (14), 79 (5). Найдено (%): C 47.96, H 1.81, Cl 21.91, N 8.59, S 9.92. M^+ 324. Вычислено для $C_{13}H_6Cl_2N_2O_2S$ (%): C 48.01, H 1.86, Cl 21.80, N 8.62, S 9.86. M 325.17.

1-Пентадецил(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат (VIз). Выход 81%, т. пл. 34-35°C (этанол). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): 2955, 2919, 2853 (CH_{Alk}); 1734 ($C=O$); 1411, 1376, 1355 (изотиазол); 1224, 1086 ($C-O$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (10000), 237 (4000), 270 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.85 т (3H, Me, 3J 5.6 Гц), 1.20-1.67 м [26H, $(CH_2)_{13}$], 4.40 т (2H, CH_2O , 3J 7.0 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{omn.}$, %): 407 (4) [M^+], 372 (14), 328 (24), 211 (5), 198 (100), 180 (82), 152 (13), 126 (7), 117 (10), 79 (7). Найдено (%): C 55.91, H 7.70, Cl 17.09, N 3.52, S 7.69. M^+ 407. Вычислено для $C_{19}H_{31}Cl_2NO_2S$ (%): C 55.86, H 7.67, Cl 17.36, N 3.43, S 7.85. M 408.47.

1-Гексадецил(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат (VIи). Выход 80%, т. пл. 37-38°C (этанол). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): 2956, 2918, 2852 (CH_{Alk}); 1735 ($C=O$); 1410, 1376, 1355 (изотиазол); 1223, 1087 ($C-O$). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 207 (10000), 238 (4000), 271 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.87 т (3H, Me, 3J 5.8 Гц), 1.20-1.65 м [28H, $(CH_2)_{14}$], 4.40 т (2H, CH_2O , 3J 7.3 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{omn.}$, %): 421 (5) [M^+], 386 (15), 342 (23), 225 (4), 198 (100), 180 (77), 152 (11), 126 (8), 117 (10),

79 (6). Найдено (%): C 57.10, H 8.03, Cl 16.50, N 3.18, S 7.34. M^+ 421. Вычислено для $C_{20}H_{33}Cl_2NO_2S$ (%): C 56.86, H 7.87, Cl 16.78, N 3.32, S 7.59. M 422.50.

1-Гептадецил(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)карбоксилат (VIк). Выход 81%, т. пл. 42-43°C (этанол). ИК спектр, (ν , см^{-1}): 2955, 2918, 2852 (CH_{Alk}); 1733 (C=O); 1410, 1377, 1356 (изотиазол); 1222, 1087 (C-O). УФ спектр (λ_{max} , ϵ): 206 (10000), 238 (4000), 274 (5000). Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц): 0.85 т (3H, Me, 3J 5.4 Гц), 1.20-1.75 м [30H, $(\text{CH}_2)_{15}$], 4.38 т (2H, CH_2O , 3J 6.5 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 435 (4) [M^+], 400 (13), 356 (22), 239 (5), 198 (100), 180 (70), 152 (10), 126 (7), 117 (9), 79 (5). Найдено (%): C 57.86, H 7.92, Cl 16.05, N 3.30, S 6.99. M^+ 435. Вычислено для $C_{21}H_{35}Cl_2NO_2S$ (%): C 57.78, H 8.10, Cl 16.24, N 3.21, S 7.34. M 436.53. Рис. 48.

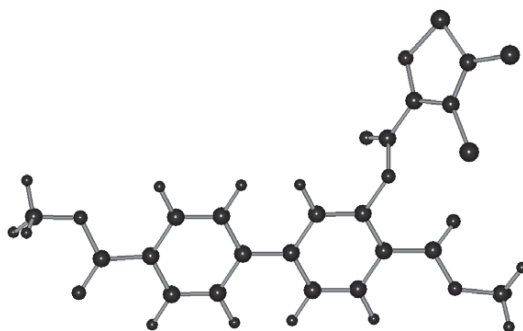


Рис. 47. МПДП ПМЗ модель соединения (VIe),
теплота образования $H_f = -155.2$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.5$ Дб.

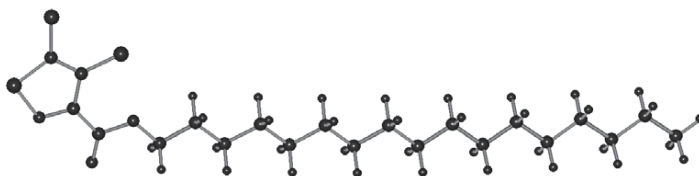


Рис. 48. МПДП ПМЗ модель соединения (VIк),
теплота образования $H_f = -141.7$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.5$ Дб.
Более подробно материалы подглавы 7.8. изложены в работе [37].

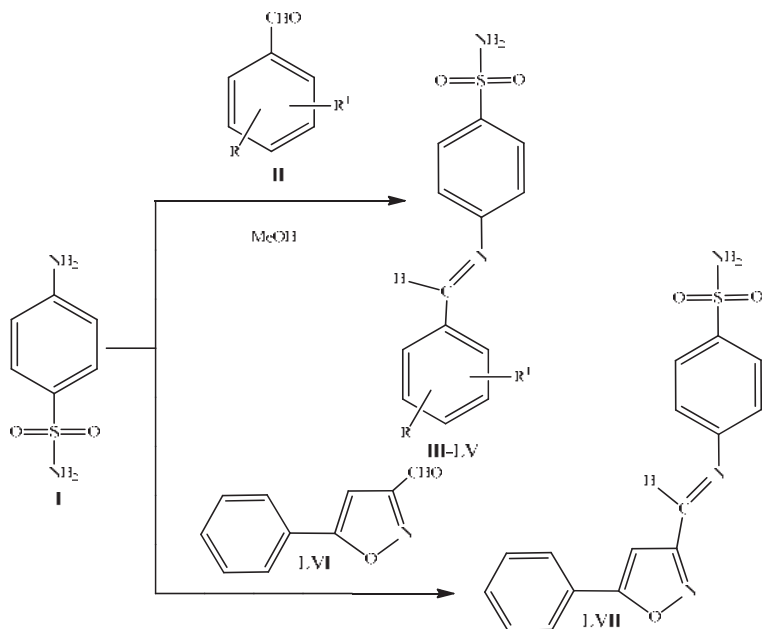
7.9. Азометины – производные стрептоцида, содержащие эфирные и сложноэфирные группы

Стрептоцид (*стрептоцид белый, пронтальбин, 4-аминобензолсульфамид*) (I) [5, 205, 475-477] – один из первых представителей антимикробных химиотерапевтических препаратов группы сульфаниламидов. Стрептоцид (I) обладает широким спектром противомикробного действия: он был активен в отношении *патогенных кокков, кишечной палочки, шигелл, холерного вибриона, клостридий, возбудителей сибирской язвы, дифтерии, катаральной пневмонии, инфлюэнцы, чумы, а также хламидий, актиномицетов, возбудителей токсоплазмоза*. Стрептоцид (I) действует бактериостатически, механизм его действия связан с конкурентным антагонизмом с *n*-аминобензойной кислотой и конкурентным угнетением фермента дигидроптератсинтетазы. Это приводит к нарушению синтеза дигидрофолиевой, а затем тетрагидрофолиевой кислоты, а в результате – и к нарушению синтеза нуклеиновых кислот [475-477]. В настоящее время использование *стрептоцида белого* (I) в клинической медицине и ветеринарной практике ограничено из-за эффекта резистентности (привыкания), у патогенных бактерий, особенно у так называемых «больничных инфекций» наступившего к этому, когда-то очень эффективному лекарственному препарату [5, 477].

В молекуле стрептоцида (I) содержатся сульфамидная (SO_2NH_2) и реакционноспособная ароматическая аминогруппа ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$). Квантово-химические расчеты, проведенные полуэмпирическим методом МПДП ПМ-3 [261-263, 288], показали, что заряд на атоме азота сульфамидной группы составляет -0.4454, а на атоме азота аминогруппы – +0.0887 (Таблица 43 и Рис. 49). Из полученных данных следует, что ароматическая аминогруппа должна проявлять склонность к реакциям нуклеофильного присоединения и замещения, а амидная – нет [232].

В настоящей главе описан метод получения функционально замещенных ароматических (*E*)-азометинов (III-LV, LVII) – производных стрептоцида (I) и функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (II) или альдегида (LVI) [478]. Целенаправленное введение различных функциональных групп (путем построения молекул с помощью эфирных и сложноэфирных линкерных ковалентных связей, в том числе, содержащих галогены, нитро-группы, гетероциклические фрагменты или карборановые кластеры), позволяет

придать новые биологически активные свойства давно известным классам химических соединений [362].



R = H, 2-R¹ = OH (III), OBu-*n* (IV), 4-R¹ = OH (V), OMe (VI), OBu-*n* (VII), O(CH₂)₁₄Me (VIII), OC₆H₁₁-цикло (IX), OCH₂C₆H₅ (X), CO₂H (XI); 3-R = OMe, 2-R¹ = OH (XII), OBu-*n* (XIII), OCH₂C₆H₅ (XIV); 2-R = 4-R¹ = OH (XV), EtO (XVI), OBu-*n* (XVII), OCH₂C₆H₅ (XVIII); 4-R = OMe, 3-R¹ = OH (XIX), OEt (XX), OBu-*n* (XXI), OCH₂C₆H₅ (XXII); 3-R = OMe, 4-R¹ = OH (XXIII), OMe (XXIV), OEt (XXV), OCHMe₂ (XXVI), OBu-*n* (XXVII), OCH₂CHMe₂ (XXVIII), O(CH₂)₂CHMe₂ (XXIX), O(CH₂)₅Me (XXX), O(CH₂)₇Me (XXXI), O(CH₂)₁₄Me (XXXII), OCH₂C≡CH (XXXIII), OC₆H₁₁-цикло (XXXIV), OC₇H₁₃-цикло (XXXV), OCH₂C₆H₅ (XXXVI); Cl₂C=CClCH(O-)C(O)C₆H₄Me-4 (XXXVII), OC(O)Me (XXXVIII); 3-R = OEt, 4-R¹ = OH (XXXIX), EtO (XL), OCHMe₂ (XLI), OBu-*n* (XLII), OCH₂CHMe₂ (XLIII), O(CH₂)₂CHMe₂ (XLIV), O(CH₂)₅Me (XLV), O(CH₂)₇Me (XLVI), O(CH₂)₁₄Me (XLVII), OC₆H₁₁-цикло (XLVIII), OC₇H₁₃-цикло (XLIX), OCH₂C₆H₅ (L); OC(O)Me (LI); 3-R + 4-R¹ = OCH₂O (LII); 3-R = 4-R¹ = OH (LIII), OBu-*n* (LIV), OCH₂C₆H₅ (LV).

Функционально замещенные (*E*)-азометины (III-LV, LVII) получали по стандартной методике – кипячением смеси (1 : 1) стрептоцида (I) и

соответствующего бензальдегида ванилинового ряда (II) или альдегида (LVI) в абсолютном метаноле в течение 30 мин. Целевые (*E*)-азометины (III-LV, LVII) были получены с выходом 72-81%.

Функционально замещенные (*E*)-азометины (III-LV, LVII) представляют собой бесцветные кристаллические соединения, они имеют четкие и довольно высокие температуры плавления, данные определения их элементного анализа и молекулярной массы представлены в **Таблице 44**. Строение соединений (III-LV, LVII) также было подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Чистота полученных соединений (III-LV, LVII), согласно данных ПМР спектроскопии, составляла $97\pm 1\%$. После 1-й перекристаллизации из смеси бензола с метанолом она возросла до $99.8\pm 0.1\%$ [479]. Соединениям (III-LV, LVII) приписана (*E*)-конфигурация на основании сравнения их ПМР спектров со спектрами родственных (*E*)-азометинов [168, 169] и данных работы [431], а также согласно сравнения данных компьютерного моделирования, проведенных полуэмпирическим методом МПДП ПМ-3 структуры и свойств изомерных (*E*)- и (*Z*)-азометинов [261-263, 288].

В ИК спектрах функционально замещенных (*E*)-азометинов (III-LV, LVII) присутствовали соответствующие характеристические полосы поглощения, подтверждающие их строение (**Таблица 45**) [168, 169, 234, 235].

В ПМР спектрах функционально замещенных (*E*)-азометинов (III-LV), записанных в 5%-ных растворах в дейтеродиметилсульфоксиде, присутствовали следующие сигналы протонов (δ , м. д.), подтверждающие их строение [18, 19, 235, 480]: сигналы групп (MeO) проявлялись в виде одного или двух синглетов в диапазоне 3.79-3.90 (3H или 6H); 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); (HC=N) – 8.40-8.54 с (1H), что указывает на их (*E*)-конфигурацию [431]; (C₆H₄ и C₆H₃) – 6.40-7.90 м (7H или 8H).

Были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f) (*E*)- и (*Z*)-конфигурационных изомеров трех азометинов (VI, XXIV, XXXIII). Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения МПДП ПМ3 по программе GAMESS [261-263, 288]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов исследованных соединений. Данные квантово-химического моделирования стрептоцида (I) и соединений (VI, XXIV, XXXIII) приведены на Рис. 49-52 и в **Таблице 43**.

Данные квантово-химических расчетов показывают, что термодинамическая устойчивость (H_f) у (*E*)-изомеров на ~0.20-0.85 кКал/моль выше, чем у соответствующих (*Z*)-изомеров азометинов (VI, XXIV, XXXIII). Этим и объясняется их образование в условиях термодинамического равновесия при их получении [18, 19].

Стрептоцид (I) использовали чистотой 99.99% с т. пл. 165.5-166.5°C [205].

Функционально замещенные (*E*)-азометины (III-LV, LVII). Раствор 5 ммоль стрептоцида (I) и соответствующего бензальдегида ванилинового ряда (II) или альдегида (LVI) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 30 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 0-5°C. Образовавшиеся азометины (III-LV, LVII) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывали небольшим количеством (2-5 мл) холодного метанола и сушили на воздухе.

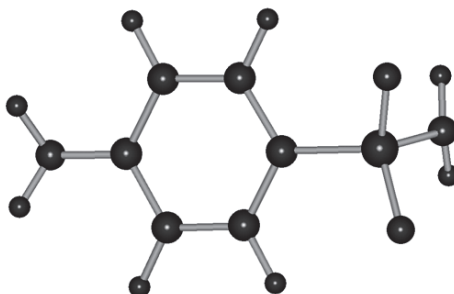


Рис. 49. МПДП-ПМЗ модель стрептоцида (I).

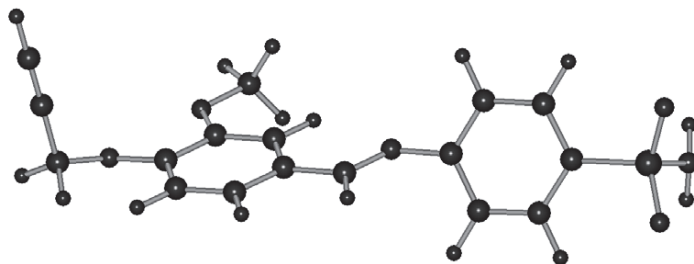


Рис. 50. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (XXXIII).

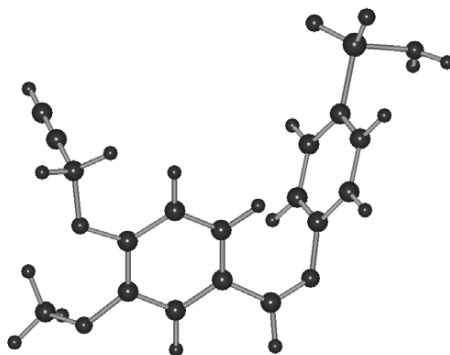


Рис. 51. МПДП-ПМЗ модель (Z)-изомера соединения (XXXIII).

Таблица 43.

Данные квантово-химических расчётов соединений (I, VI, XXIV, XXXIII).

№	H_f , кКал/моль	Дипольный момент, Дб	$E_{\text{ВЗМО}}$, еВ	$E_{\text{НВМО}}$, еВ
I	-45.27	6.5	-9.31	-0.66
(E)-VI	-34.73	6.6	-9.24	-0.91
(Z)-VI	-34.49	4.7	-9.10	-1.30
(E)- XXIV	-69.05	5.7	-8.94	-0.84
(Z)- XXIV	-68.20	4.7	-9.41	-0.91
(E)-XXXIII	-14.08	5.4	-8.99	-1.02
(Z)-XXXIII	-13.88	3.6	-9.46	-0.75

Таблица 44.

Свойства соединений (III-LV, LVII).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			
			C	H	N	S
III	80	226-227	56.89	4.45	9.87	11.23
IV	72	144-145	61.85	6.16	8.09	9.28
V	81	210-211	56.78	4.40	10.01	11.32
VI	77	212-213	58.26	5.01	9.45	10.87
VII	76	137-138	61.80	6.22	8.10	9.19
VIII	73	64-65	69.53	8.94	5.26	6.14
IX	79	164-165	63.94	6.33	7.45	8.59
X	75	110-111	65.41	5.12	7.40	8.35
XI	81	295-296	55.68	4.10	8.88	10.13
XII	78	212-213	55.10	4.62	8.86	10.02
XIII	76	167-168	59.87	6.32	7.45	8.41
XIV	73	90-91	63.72	5.19	6.84	7.76
XV	75	167-168	53.65	4.21	9.13	10.65
XVI	80	169-170	58.83	5.94	7.75	8.99
XVII	80	173-174	62.68	7.18	6.70	7.58

XVIII	77	98-99	68.70	5.24	5.66	6.47
XIX	72	228-229	55.14	4.68	8.81	10.00
XX	78	190-191	57.90	5.65	8.03	9.27
XXI	81	164-165	59.88	6.19	7.70	8.80
XXII	80	153-154	63.66	5.12	7.11	8.19
XXIII	77	202-203	54.82	4.67	9.18	10.40
XXIV	78	150-151	56.62	5.20	8.45	9.87
XXV	78	227-228	57.79	5.65	8.10	9.27
XXVI	80	192-193	58.88	5.92	7.82	8.85
XXVII	81	191-192	59.90	6.26	7.45	8.52
XXVIII	81	191-192	59.92	6.20	7.47	8.50
XXIX	79	188-189	60.85	6.41	7.19	8.16
XXX	80	187-188	61.88	6.92	6.84	7.95
XXXI	78	143-144	63.46	7.10	6.35	7.22
XXXII	77	165-166	67.70	8.88	5.09	6.07
XXXIII	81	223-224	59.47	4.75	7.80	9.09
XXXIV	75	217-218	62.21	6.34	6.99	8.02
XXXV	77	215-216	62.89	6.45	6.44	7.50
XXXVI	80	186-187	63.90	5.22	6.81	7.76
XXXVII	71	66-67	53.32	3.98	4.56	5.25
XXXVIII	81	189-190	55.54	4.75	7.87	8.94
XXXIX	80	185-186	56.81	5.20	8.43	9.76
XL	80	219-220	58.96	5.94	7.83	8.99
XLI	79	210-211	60.00	6.31	7.35	8.52
XLII	78	193-194	60.87	6.30	7.21	8.17
XLIII	78	203-204	60.83	6.48	7.25	8.23
XLIV	79	189-190	61.87	6.93	6.82	7.88
XLV	80	196-197	62.71	7.13	6.59	7.56
XLVI	79	159-160	64.10	7.41	6.11	7.13
XLVII	77	174-175	68.20	8.84	4.96	5.68
XLVIII	80	212-213	62.95	6.69	6.58	7.54
XLIX	80	209-210	63.18	6.88	6.25	7.31
L	79	207-208	64.80	5.46	6.35	7.58
LI	81	174-175	56.67	5.14	7.31	8.39
LII	79	219-220	55.55	4.10	8.98	10.17
LIII	80	117-118	53.87	4.25	9.20	10.67
LIV	76	169-170	62.79	7.12	6.65	7.60
LV	77	184-185	68.90	5.38	5.66	6.43
LVII	75	204-205	58.97	4.12	12.53	9.55

Продолжение таблицы 44.

№	Формула	Вычислено, %				M	
		C	H	N	S	[M ⁺]	вычислено
III	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	56.51	4.38	10.14	11.60	276	276.31
IV	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	61.42	6.06	8.43	9.65	332	332.42
V	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	56.51	4.38	10.14	11.60	276	276.31
VI	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	57.92	4.86	9.65	11.04	290	290.34

VII	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	61.42	6.06	8.43	9.65	332	332.42
VIII	C ₂₈ H ₄₂ N ₂ O ₃ S	69.10	8.70	5.76	6.59	486	486.71
IX	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	63.66	6.19	7.82	8.95	358	358.45
X	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	65.55	4.95	7.64	8.75	366	366.43
XI	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	55.25	3.97	9.21	10.54	304	304.32
XII	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	54.89	4.61	9.14	10.47	306	306.34
XIII	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	59.65	6.12	7.73	8.85	362	362.44
XIV	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	63.62	5.08	7.07	8.09	396	396.46
XV	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	53.42	4.14	9.58	10.97	292	292.31
XVI	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	58.60	5.79	8.04	9.20	348	348.42
XVII	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	62.35	6.98	6.93	7.93	404	404.52
XVIII	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O ₄ S	68.62	5.12	5.93	6.79	472	472.56
XIX	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	54.89	4.61	9.14	10.47	306	306.34
XX	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	57.47	5.43	8.38	9.59	334	334.39
XXI	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	59.65	6.12	7.73	8.85	362	362.44
XXII	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	63.62	5.08	7.07	8.09	396	396.46
XXIII	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	54.89	4.61	9.14	10.47	306	306.34
XXIV	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	56.24	5.03	8.74	10.01	320	320.36
XXV	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	57.47	5.43	8.38	9.59	334	334.39
XXVI	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	58.60	5.79	8.04	9.20	348	348.42
XXVII	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	59.65	6.12	7.73	8.85	362	362.44
XXVIII	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	59.65	6.12	7.73	8.85	362	362.44
XXIX	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	60.62	6.43	7.44	8.52	376	376.47
XXX	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ S	61.52	6.71	7.17	8.21	390	390.50
XXXI	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₃ S	63.13	7.22	6.69	7.66	418	418.19
XXXII	C ₂₉ H ₄₄ N ₂ O ₃ S	67.41	8.58	5.42	6.21	516	516.74
XXXIII	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	59.29	4.68	8.13	9.31	344	344.38
XXXIV	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	61.83	6.23	7.21	8.25	388	388.48
XXXV	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	62.66	6.51	6.96	7.97	402	402.51
XXXVI	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	63.62	5.08	7.07	8.09	396	396.46
XXXVII	C ₂₅ H ₂₁ Cl ₃ N ₂ O ₃ S	52.88	3.73	4.93	5.65	568	567.87
XXXVIII	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₅ S	55.16	4.63	8.04	9.20	348	348.37
XXXIX	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	56.24	5.03	8.74	10.01	320	320.36
XL	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	58.60	5.79	8.04	9.20	348	348.42
XLI	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	59.65	6.12	7.73	8.85	362	362.44
XLII	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	60.62	6.43	7.44	8.52	376	376.47
XLIII	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	60.62	6.43	7.44	8.52	376	376.47
XLIV	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ S	61.52	6.71	7.17	8.21	390	390.50
XLV	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	62.35	6.98	6.93	7.93	404	404.52
XLVI	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₄ S	63.86	7.46	6.48	7.41	432	432.58
XLVII	C ₃₀ H ₄₆ N ₂ O ₄ S	67.89	8.74	5.28	6.04	530	530.76
XLVIII	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	62.66	6.51	6.96	7.97	402	402.51
XLIX	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	63.44	6.78	6.73	7.70	416	416.53
L	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	64.37	5.40	6.82	7.81	410	410.49
LI	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	56.34	5.01	7.73	8.85	362	362.40
LII	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	55.25	3.97	9.21	10.54	304	304.32
LIII	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	53.42	4.14	9.58	10.97	292	292.31
LIV	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	62.35	6.98	6.93	7.93	404	404.52
LV	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O ₄ S	68.62	5.12	5.93	6.79	472	472.56
LVII	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	58.70	4.00	12.84	9.80	327	327.36

Таблица 45.

Данные ИК спектров соединений (I, III-LV, LVII).

№	ИК спектр, ν , см^{-1}
I	3477, 3374, 3268 (NH); 1629, 1595, 1503 (Ar); 1314, 1147, 1133, 1096 (C-S); 900, 837, 825 (CH_{Ar}). Рис. 49.
III	3341, 3244 (OH и NH); 1617 (C=N); 1591, 1572 (Ar); 1311, 1165, 1095 (C-O и C-S)
IV	3461, 3350, 3266 (NH); 1631 (C=N); 1598, 1501 (Ar); 1313, 1151, 1096 (C-O и C-S)
V	3353, 3246 (OH и NH); 1626 (C=N); 1606, 1579, 1518, 1441 (Ar); 1328, 1310, 1271, 1152, 1096 (C-O и C-S); 842, 830 (CH_{Ar})
VI	3276 (NH); 1609 (C=N); 1583, 1572, 1517 (Ar); 1331, 1316, 1269, 1172, 1152, 1094, 1028 (C-O и C-S); 902, 843, 800, 773 (CH_{Ar})
VII	3304 (NH); 1623 (C=N); 1605, 1584, 1570, 1512 (Ar); 1335, 1312, 1254, 1179, 1155, 1096, 1043, 1006 (C-O и C-S); 892, 846 (CH_{Ar})
VIII	3310 (NH); 1623 (C=N); 1605, 1587, 1578, 1509 (Ar); 1330, 1310, 1262, 1179, 1161, 1096, 1040, 1010 (C-O и C-S); 890, 845 (CH_{Ar})
IX	3269 (NH); 1630 (C=N); 1596, 1574, 1546 (Ar); 1335, 1311, 1151, 1095 (C-O и C-S); 901, 829 (CH_{Ar})
X	3253 (NH); 1627 (C=N); 1601, 1575, 1509 (Ar); 1298, 1257, 1162, 1119 (C-O и C-S); 912, 860, 831, 734 (CH_{Ar})
XI	3252 (NH); 1700, 1689 (C=O); 1621 (C=N); 1585, 1568, 1506 (Ar); 1328, 1293, 1285, 1206, 1153, 1094 (C-O и C-S); 880, 860, 835, 786, 765 (CH_{Ar})
XII	387, 3321, 3256 (OH и NH); 1619 (C=N); 1587, 1490, 1460 (Ar); 1342, 1317, 1253, 1200, 1160, 1093, 1075 (C-O и C-S); 966, 866, 843, 781, 740 (CH_{Ar})
XIII	3460, 3373, 3341, 3245 (NH); 1637 (C=N); 1599, 1574, 1504 (Ar); 1312, 1145, 1096 (C-O и C-S); 898, 826, 690 (CH_{Ar})
XIV	3457, 3370, 3342, 3245 (NH); 1638 (C=N); 1601, 1575, 1509 (Ar); 1290, 1257, 1164, 1119 (C-O и C-S); 914, 860, 832, 734 (CH_{Ar})
XV	3459, 3374, 3263 (OH и NH); 1625 (C=N); 1588, 1546, 1503, 1448 (Ar); 1314, 1246, 1151, 1094 (C-O и C-S); 896, 829, 799, 699 (CH_{Ar})
XVI	3475, 3373, 3255 (NH); 1629 (C=N); 1597, 1582, 1572, 1504 (Ar); 1337, 1312, 1294, 1277, 1148, 1096 (C-O и C-S); 899, 837, 825 (CH_{Ar})
XVII	3475, 3462, 3373, 3342, 3246 (NH); 1630 (C=N); 1597, 1574, 1504 (Ar); 1312, 1147, 1095 (C-O и C-S); 898, 826 (CH_{Ar})
XVIII	3460, 3374, 3260 (NH); 1630 (C=N); 1599, 1581, 1503 (Ar); 1311, 1261, 1184, 1149, 1096, 1019 (C-O и C-S); 900, 840, 731, 696 (CH_{Ar})
XIX	3424, 3296 (OH и NH); 1613 (C=N); 1577, 1515 (Ar); 1337, 1297, 1252, 1150, 1135, 1093, 1029 (C-O и C-S); 865, 836, 810, 760 (CH_{Ar})
XX	3278 (NH); 1622 (C=N); 1605, 1576, 1520 (Ar); 1331, 1273, 1217, 1156, 1093, 1027 (C-O и C-S); 874, 840, 796, 774 (CH_{Ar})
XXI	3290 (NH); 1621 (C=N); 1598, 1576, 1515 (Ar); 1333, 1274, 1217, 1155, 1092, 1024 (C-O и C-S); 858, 841, 827, 800, 776 (CH_{Ar})
XXII	3384, 3282 (NH); 1620 (C=N); 1597, 1578, 1512, 1438, 335 (Ar); 1272, 1154, 1137, 1092, 1021 (C-O и C-S); 840, 805, 756, 740, 698 (CH_{Ar})
XXIII	3488, 3386, 3357, 3240 (OH и NH); 1630 (C=N); 1599, 1581, 1514, 1432 (Ar); 1317, 1305, 1253, 1216, 1152, 1098, 1026 (C-O и C-S); 866, 855, 833, 745 (CH_{Ar})
XXIV	3279 (NH); 1621 (C=N); 1601, 1575, 1517 (Ar); 1332, 1271, 1219, 1154,

	1093, 1023 (C-O и C-S); 877, 856, 840, 801, 780, 765, 742 (CH _{Ar})
XXV	3326 (NH); 1620 (C=N); 1601, 1577, 1513 (Ar); 1336, 1273, 1244, 1215, 1155, 1141, 1095, 1032 (C-O и C-S); 879, 859, 834, 811, 780, 765, 730 (CH _{Ar})
XXVI	3316 (NH); 1615 (C=N); 1599, 1574, 1505 (Ar); 1342, 1271, 1244, 1155, 1138, 1107, 1095, 1023 (C-O и C-S); 880, 851, 837, 809, 696 (CH _{Ar})
XXVII	3330 (NH); 1618 (C=N); 1601, 1577, 1513 (Ar); 1335, 1274, 1245, 1155, 1142, 1095, 1030 (C-O и C-S); 880, 861, 835, 802, 739, 697 (CH _{Ar})
XXVIII	3326 (NH); 1616 (C=N); 1599, 1574, 1510 (Ar); 1342, 1274, 1243, 1156, 1139, 1094, 1011 (C-O и C-S); 900, 880, 865, 838, 805, 696 (CH _{Ar})
XXIX	3345 (NH); 1619 (C=N); 1600, 1578, 1514 (Ar); 1337, 1272, 1245, 1157, 1142, 1095, 1030, 1004 (C-O и C-S); 898, 880, 865, 834, 775, 696 (CH _{Ar})
XXX	3346 (NH); 1619 (C=N); 1601, 1578, 1513 (Ar); 1338, 1271, 1244, 1157, 1143, 1096, 1030, 1016 (C-O и C-S); 898, 882, 864, 834, 804, 697 (CH _{Ar})
XXXI	3344 (NH); 1619 (C=N); 1600, 1578, 1513 (Ar); 1338, 1272, 1244, 1157, 1143, 1096, 1030, 1016 (C-O и C-S); 898, 882, 864, 834, 804, 696 (CH _{Ar})
XXXII	3340 (NH); 1618 (C=N); 1601, 1578, 1512 (Ar); 1338, 1272, 1244, 1158, 1143, 1096, 1030, 1016 (C-O и C-S); 898, 882, 864, 835, 804, 696 (CH _{Ar})
XXXIII	3330 (NH); 3285 (≡CH); 2131 (C≡C); 1614 (C=N); 1600, 1575, 1512 (Ar); 1332, 1277, 1247, 1216, 1155, 1145, 1093, 1022 (C-O и C-S); 865, 839, 804, 703, 625, 615 (CH _{Ar}). Рис. 50 и 51.
XXXIV	3348 (NH); 1620 (C=N); 1601, 1576, 1510 (Ar); 1336, 1272, 1241, 1156, 1145, 1096, 1030, 1015 (C-O и C-S); 898, 881, 866, 833, 815, 696 (CH _{Ar})
XXXV	3347 (NH); 1621 (C=N); 1601, 1576, 1509 (Ar); 1336, 1271, 1242, 1156, 1142, 1095, 1029, 986 (C-O и C-S); 889, 870, 833, 815, 696 (CH _{Ar})
XXXVI	3346 (NH); 1620 (C=N); 1600, 1578, 1511 (Ar); 1336, 1271, 1241, 1155, 1141, 1094, 1028, 984 (C-O и C-S); 895, 880, 865, 833, 820, 742, 695 (CH _{Ar})
XXXVII	3341, 3372 (NH); 1688 (C=O _{Кетон}); 1635 (C=N и C=C); 1597, 1501 (Ar); 1312, 1269, 1226, 1149, 1128, 1096, 1029, 974 (C-O и C-S); 897, 871, 825, 780, 732, 696 (CH _{Ar})
XXXVIII	3330 (NH); 1759 (C=O _{Сложноэфир}); 1626 (C=N); 1601, 1581, 1504, 1464, 1421 (Ar); 1366, 1347, 1278, 1214, 1192, 1163, 1150, 1115, 1095, 1025, 1009 (C-O и C-S); 910, 865, 843, 772, 750, 720 (CH _{Ar})
XXXIX	3330, 3279 (OH и NH); 1621 (C=N); 1600, 1578, 1520 (Ar); 1332, 1289, 1202, 1155, 1093, 1038 (C-O и C-S); 878, 841, 827, 801, 698 (CH _{Ar})
XL	3332 (NH); 1616 (C=N); 1601, 1575, 1512 (Ar); 1338, 1268, 1244, 1212, 1156, 1140, 1108, 1099, 1035 (C-O и C-S); 898, 876, 865, 836, 812, 790, 745, 697 (CH _{Ar})
XLI	3350 (NH); 1617 (C=N); 1599, 1573, 1504, 1433 (Ar); 1344, 1269, 1242, 1211, 1157, 1140, 1105, 1096, 1035 (C-O и C-S); 894, 837, 812, 698 (CH _{Ar})
XLII	3337 (NH); 1615 (C=N); 1599, 1575, 1512, 1437 (Ar); 1339, 1272, 1244, 1212, 1157, 1145, 1110, 1096, 1035 (C-O и C-S); 899, 870, 855, 837, 802, 740, 699 (CH _{Ar})
XLIII	3340 (NH); 1616 (C=N); 1597, 1573, 1509, 1434 (Ar); 1346, 1270, 1242,

	1212, 1158, 1134, 1110, 1096, 1031, 1014 (C-O и C-S); 896, 880, 855, 837, 802, 740, 698 (CH _{Ar})
XLIV	3334 (NH); 1617 (C=N); 1601, 1576, 1513, 1439 (Ar); 1337, 1269, 1246, 1213, 1156, 1146, 1110, 1095, 1036, 1007 (C-O и C-S); 903, 876, 860, 835, 802, 745, 736, 698 (CH _{Ar})
XLV	3335 (NH); 1617 (C=N); 1575, 1513, 1439 (Ar); 1337, 1269, 1244, 1210, 1156, 1142, 1111, 1095, 1041, 1018 (C-O и C-S); 895, 874, 855, 836, 802, 746, 734, 698 (CH _{Ar})
XLVI	3340 (NH); 1617 (C=N); 1577, 1513, 1438 (Ar); 1337, 1269, 1245, 1210, 1156, 1142, 1111, 1095, 1041, 1018 (C-O и C-S); 898, 874, 855, 836, 802, 746, 735, 698 (CH _{Ar})
XLVII	3335 (NH); 1615 (C=N); 1599, 1575, 1513, 1437 (Ar); 1339, 1270, 1246, 1210, 1158, 1139, 1111, 1096, 1039, 1006 (C-O и C-S); 894, 874, 857, 836, 804, 742, 719 (CH _{Ar})
XLVIII	3321 (NH); 1618 (C=N); 1600, 1580, 1573, 1503 (Ar); 1336, 1270, 1240, 1209, 1157, 1139, 1095, 1038, 1018 (C-O и C-S); 898, 877, 836, 818, 745, 734, 698 (CH _{Ar})
XLIX	3321 (NH); 1619 (C=N); 1600, 1580, 1573, 1507 (Ar); 1335, 1268, 1241, 1209, 1155, 1141, 1094, 1037 (C-O и C-S); 898, 876, 835, 819, 755, 730, 698 (CH _{Ar})
L	3285 (NH); 1623 (C=N); 1601, 1575, 1520 (Ar); 1332, 1276, 1215, 1157, 1134, 1093, 1043, 1022 (C-O и C-S); 888, 840, 797, 740, 698 (CH _{Ar})
LI	3296 (NH); 1765 (C=O _{Сложноэфирн.}); 1623 (C=N); 1600, 1579, 1516 (Ar); 1369, 1333, 1287, 1268, 1219, 1156, 1120, 1094, 1042 (C-O и C-S); 910, 875, 855, 839, 770, 697 (CH _{Ar})
LII	3292 (NH); 1620 (C=N); 1600, 1578, 1505 (Ar); 1331, 1275, 1221, 1155, 1108, 1093, 1043 (C-O и C-S); 884, 843, 820, 797, 770, 701 (CH _{Ar})
LIII	3461, 3374, 3252, 3270 (OH и NH); 1631 (C=N); 1597, 1537, 1502, 1441 (Ar); 1311, 1298, 1189, 1152, 1096 (C-O и C-S); 900, 865, 828, 813, 753, 722, 697 (CH _{Ar})
LIV	3332 (NH); 1618 (C=N); 1600, 1577, 1512 (Ar); 1338, 1274, 1244, 1210, 1156, 1143, 1109, 1095, 1021, 1000 (C-O и C-S); 874, 835, 810, 740, 732, 698 (CH _{Ar})
LV	3344 (NH); 1620 (C=N); 1598, 1578, 1511 (Ar); 1335, 1271, 1244, 1210, 1155, 1138, 1108, 1095, 1023, 1001 (C-O и C-S); 902, 877, 863, 822, 817, 809, 760, 735, 694 (CH _{Ar})
LVII	3370 (NH); 1622 (C=N); 1603, 1573, 1517, 1541 (Ar); 1327, 1347, 1156, 1094, 1054, 1035 (C-O и C-S); 910, 821, 765, 689 (CH _{Ar})

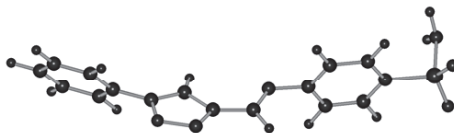
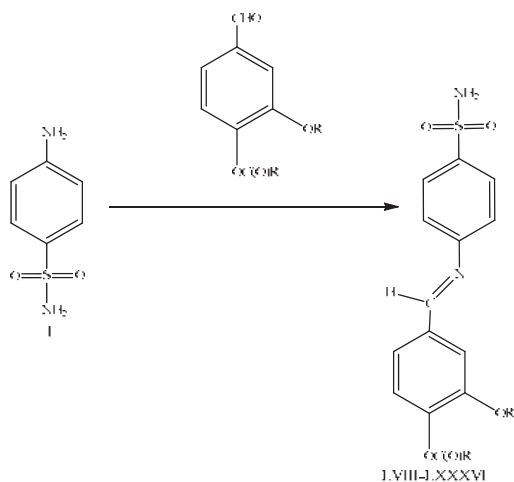
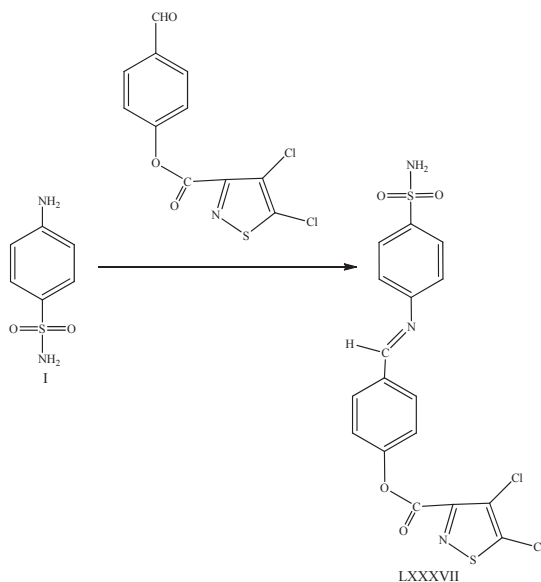
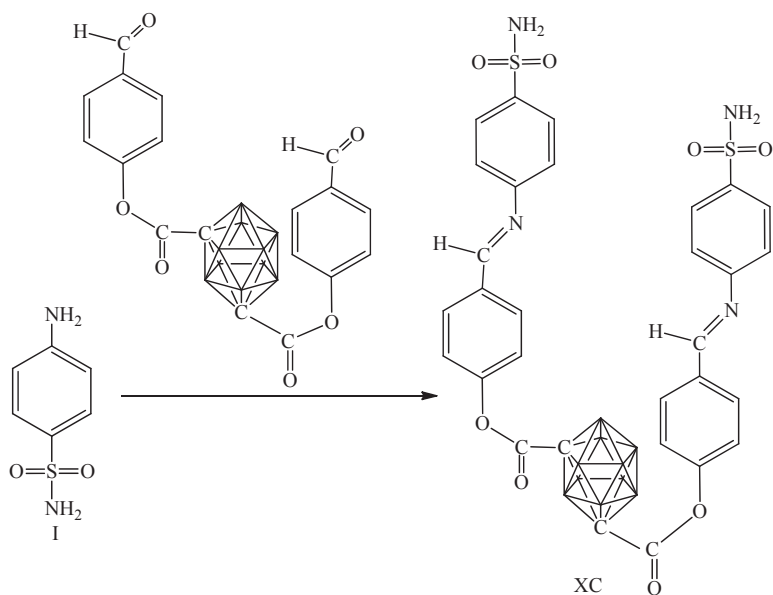
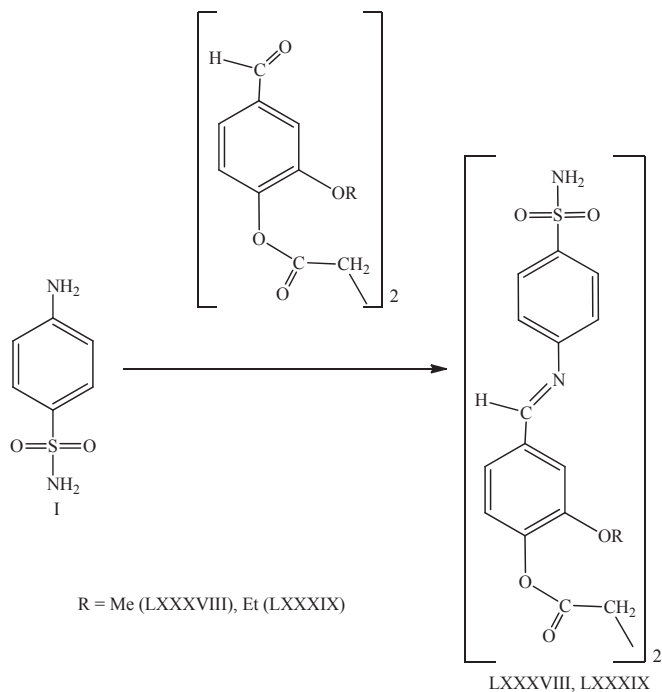


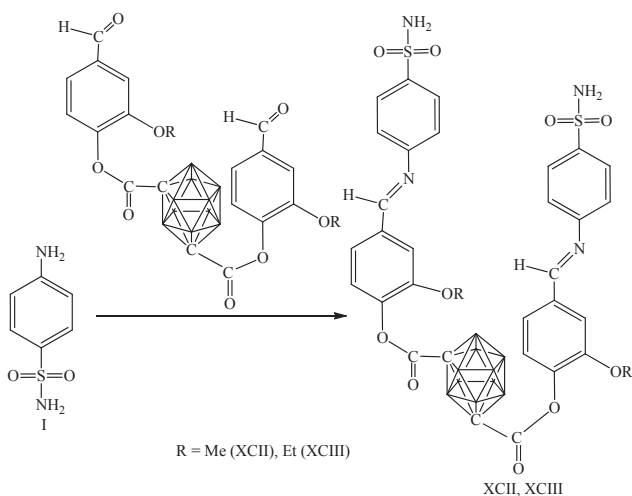
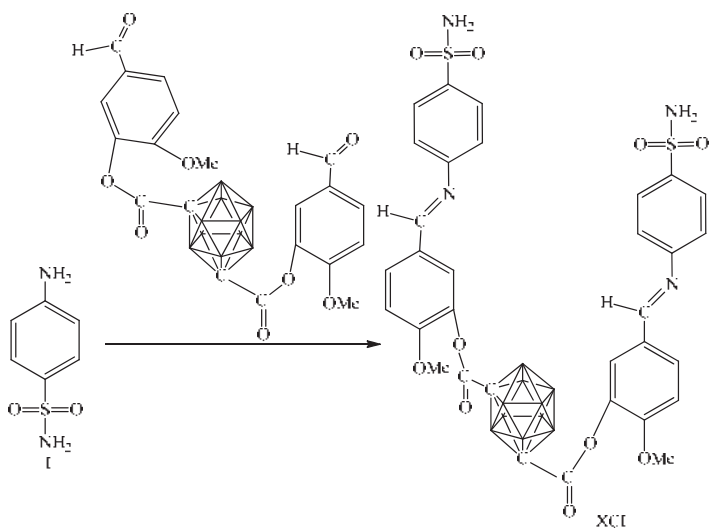
Рис. 52. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (LVII),
теплота образования $H_f = 42.9$ кКал/моль; дипольный момент $D = 7.3$ Дб.



R = Me, R¹ = Et (LVIII), Pr (LIX), *i*-Pr (LX), Bu (LXI), *i*-Bu (LXII), *t*-Bu (LXIII), Me(CH₂)₈ (LXIV), Me(CH₂)₁₁ (LXV), Me(CH₂)₁₆ (LXVI), MeO (LXVII), EtO (LXVIII), C₆H₅ (LXIX), 2-C₆H₄Cl (LXX), 2,4-C₆H₃Cl₂ (LXXI), 3-C₆H₄NO₂ (LXXII), 4-C₆H₄NO₂ (LXXIII), *M*-CB₁₀H₁₀CH (LXXIV); R = Et, R¹ = Et (LXXV), Pr (LXXVI), *i*-Pr (LXXVII), Bu (LXXVIII), *i*-Bu (LXXIX), *t*-Bu (LXXX), MeO (LXXXI), EtO (LXXXII), C₆H₅ (LXXXIII), 4-C₆H₄Me (LXXXIV), 3-C₆H₄NO₂ (LXXXV), *M*-CB₁₀H₁₀CH (LXXXVI);







По полностью аналогичной схеме были синтезированы с выходами 70-82% производные стрептоцида (LVIII-XCIII), содержащие в своем составе различные функциональные, в том числе элементосодержащие (B, N, Cl, S) группы, прикрепленные с помощью линкерной сложноэфирной связи, к фрагментам молекул 4-гидроксibenзальдегида, *орто*-ванилина, изованилина, ванилина и ваниляля [167-169] (**Таблицы 46-48**). Карборансодержащие азотины (LXXIV, LXXXVI, XC-XCIII) представляют интерес в качестве агентов бор-нейтронозахватной терапии [265, 481-483].

Таблица 46.
Свойства соединений (LVIII-XCIII).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			
			С	Н	N	S
LVIII	82	166-167	56.72	5.14	7.38	8.46
LIX	80	173-174	57.80	5.47	7.09	8.25
LX	78	159-160	57.64	5.43	7.12	8.19
LXI	70	133-134	58.63	5.78	6.90	7.89
LXII	75	136-137	58.78	5.80	7.03	8.05
LXIII	77	204-205	58.60	5.61	6.82	7.99
LXIV	78	154-155	62.88	7.13	5.78	6.64
LXV	71	132-133	64.83	7.69	5.28	6.10
LXVI	70	52-53	67.42	8.45	4.30	5.25
LXVII	82	203-204	53.01	4.65	7.29	8.46
LXVIII	79	194-195	54.12	4.84	7.18	8.18
LXIX	80	221-222	61.87	4.44	6.52	7.59
LXX	80	104-105	56.93	4.00	5.98	6.93
LXXI	77	141-142	52.69	3.45	5.57	6.43
LXXII	79	163-164	55.61	3.88	8.95	6.78
LXXIII	78	226-227	55.70	3.82	8.93	6.71
LXXIV	80	197-198	43.12	5.19	5.47	6.32
LXXV	79	181-182	57.44	5.42	7.31	8.20
LXXVI	71	183-184	58.69	5.76	6.99	7.97
LXXVII	70	172-173	58.44	5.60	7.01	8.14
LXXVIII	73	148-149	59.76	6.18	6.58	7.63
LXXIX	75	138-139	59.81	6.06	6.54	7.58
LXXX	82	203-204	59.73	6.10	6.55	7.62
LXXXI	79	182-183	54.11	4.85	7.13	8.09
LXXXII	78	154-155	55.38	5.21	6.84	7.85
LXXXIII	80	212-213	62.54	4.83	6.20	7.21
LXXXIV	80	74-75	63.37	5.18	6.03	7.08
LXXXV	80	184-185	56.49	4.23	8.71	6.45
LXXXVI	77	225-226	44.25	5.48	5.24	6.21
LXXXVII	82	232-233	45.85	3.09	8.12	12.49
LXXXVIII	76	142-143	55.61	4.46	7.81	8.88
LXXXIX	77	188-189	56.87	4.71	7.66	8.62
XC	76	161-162	48.37	4.55	7.09	8.23
XCI	78	215-216	47.89	4.58	6.61	7.70
XCII	77	203-204	47.83	4.55	6.48	7.73
XCIII	74	253-254	48.95	4.89	6.36	7.51

В ПМР спектрах производных *орто*-ванилина, изованилина и ванилина присутствовали сигналы протонов MeO в виде синглетов в диапазоне 3.7-3.80 м.д., сигналы протонов EtO – в виде триплета в интервале 0.9-1.3 м.д. (Me) и квартета при 3.8-4.2 м.д. (CH₂); ароматических протонов – 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 [431].

Продолжение таблицы 46.

№	Формула	Вычислено, %				М	
		С	Н	Н	С	[M ⁺]	вычислено
LVIII	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₅ S	56.34	5.01	7.73	8.85	362	362.40
LIX	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₅ S	57.43	5.36	7.44	8.52	376	376.43
LX	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₅ S	57.43	5.36	7.44	8.52	376	376.43
LXI	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	58.45	5.68	7.17	8.21	390	390.45
LXII	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	58.45	5.68	7.17	8.21	390	390.45
LXIII	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	58.45	5.68	7.17	8.21	390	390.45
LXIV	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₅ S	62.58	7.00	6.08	6.96	460	460.59
LXV	C ₂₇ H ₃₈ N ₂ O ₅ S	64.51	7.62	5.57	6.38	502	502.67
LXVI	C ₃₂ H ₄₈ N ₂ O ₅ S	67.10	8.45	4.89	5.60	572	572.80
LXVII	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₆ S	52.74	4.43	7.69	8.80	364	64.37
LXVIII	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₆ S	53.96	4.79	7.40	8.47	378	378.40
LXIX	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₅ S	61.45	4.42	6.83	7.81	410	410.44
LXX	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O ₅ S	56.69	3.85	6.30	7.21	444	444.89
LXXI	C ₂₁ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₅ S	52.62	3.36	5.84	6.69	478	479.33
LXXII	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₅ S	55.38	3.76	9.23	7.04	455	455.44
LXXIII	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₅ S	55.38	3.76	9.23	7.04	455	455.44
LXXIV	C ₁₇ H ₂₄ B ₁₀ N ₂ O ₅ S	42.85	5.08	5.88	6.73	477	476.56
LXXV	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₅ S	57.43	5.36	7.44	8.52	376	376.43
LXXVI	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	58.45	5.68	7.17	8.21	390	390.45
LXXVII	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	58.45	5.68	7.17	8.21	390	390.45
LXXVIII	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₅ S	59.39	5.98	6.93	7.93	404	404.48
LXXIX	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₅ S	59.39	5.98	6.93	7.93	404	404.48
LXXX	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₅ S	59.39	5.98	6.93	7.93	404	404.48
LXXXI	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₆ S	53.96	4.79	7.40	8.47	378	378.40
LXXXII	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₆ S	55.09	5.14	7.14	8.17	392	392.43
LXXXIII	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₅ S	62.25	4.75	6.60	7.55	424	424.47
LXXXIV	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	63.00	5.06	6.39	7.31	438	438.50
LXXXV	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	56.28	4.08	8.95	6.83	469	469.47
LXXXVI	C ₁₈ H ₂₆ B ₁₀ N ₂ O ₅ S	44.07	5.34	5.71	6.54	490	490.58
LXXXVII	C ₁₉ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₅ S	45.61	3.02	8.40	12.82	500	500.38
LXXXVIII	C ₃₂ H ₃₀ N ₄ O ₁₀ S ₂	55.32	4.35	8.06	9.23	694	694.73
LXXXIX	C ₃₄ H ₃₄ N ₄ O ₁₀ S ₂	56.50	4.74	7.75	8.87	722	722.78
XC	C ₃₀ H ₃₂ B ₁₀ N ₄ O ₈ S ₂	48.12	4.31	7.48	8.56	748	748.84
XCI	C ₃₂ H ₃₆ B ₁₀ N ₄ O ₁₀ S ₂	47.51	4.49	6.93	7.93	808	808.89
XCII	C ₃₂ H ₃₆ B ₁₀ N ₄ O ₁₀ S ₂	47.51	4.49	6.93	7.93	808	808.89
XCIII	C ₃₄ H ₄₀ B ₁₀ N ₄ O ₁₀ S ₂	48.79	4.82	6.69	7.66	837	836.94

Таблица 47.

Данные элементного анализа элементосодержащих соединений (XXVII, LXX, LXXI, LXXIV, LXXXVI, LXXXVII, XC, XCI, XCII, XCIII).

№	Элемент		№	Элемент	
	Найдено, %	Вычислено, %		Найдено, %	Вычислено, %
XXVII	Cl, 18.28	Cl, 18.73	LXX	Cl, 7.65	Cl, 7.97
LXXI	Cl, 14.50	Cl, 14.79	LXXIV	B, 22.37	B, 22.69
LXXXVI	B, 21.84	B, 22.04	LXXXVII	Cl, 13.88	Cl, 14.17
XC	B, 14.07	B, 14.44	XCI	B, 13.00	B, 13.37
XCII	B, 13.09	B, 13.37	XCIII	B, 12.65	B, 12.92

Таблица 48.

Данные ИК спектров соединений (LVIII-XCIII).

№	ИК спектр, v, cm^{-1}
LVIII	3298 (NH); 1753 (C=O); 1622 (C=N); 1599, 1580, 1518 (Ar); 1332, 1271, 1156, 1116, 1094, 1034 (C-O и C-S); 885, 874, 842, 827 (CH_{Ar})
LIX	3303 (NH); 1754 (C=O); 1622 (C=N); 1599, 1579, 1517 (Ar); 1379, 1332, 1271, 1156, 1095, 1034 (C-O и C-S); 884, 841, 828, 697 (CH_{Ar})
LX	3346, 3252 (NH); 1751 (C=O); 1631 (C=N); 1598, 1585, 1506 (Ar); 1378, 1330, 1275, 1152, 1128, 1094, 1035 (C-O и C-S); 911, 864, 830, 821, 740, 720, 704 (CH_{Ar})
LXI	3332, 3299 (NH); 1757 (C=O); 1627 (C=N); 1598, 1580, 1515 (Ar); 1329, 1278, 1153, 1121, 1096, 1028 (C-O и C-S); 905, 868, 839, 829, 740, 720, 695 (CH_{Ar})
LXII	3300 (NH); 1750 (C=O); 1628 (C=N); 1598, 1581, 1513 (Ar); 1333, 1287, 1152, 1117, 1094, 1032 (C-O и C-S); 875, 842, 827, 697 (CH_{Ar})
LXIII	3368, 3257 (NH); 1748 (C=O); 1633 (C=N); 1600, 1587, 1512 (Ar); 1328, 1291, 1266, 1155, 1115, 1031 (C-O и C-S); 893, 880, 863, 840, 830, 713 (CH_{Ar})
LXIV	3300 (NH); 1758 (C=O); 1623 (C=N); 1600, 1581, 1516 (Ar); 1332, 1272, 1155, 1116, 1096, 1034 (C-O и C-S); 880, 874, 842, 697 (CH_{Ar})
LXV	3297 (NH); 1765 (C=O); 1637 (C=N); 1599, 1576, 1506 (Ar); 1312, 1277, 1145, 1120, 1098, 1057 (C-O и C-S); 899, 827, 693 (CH_{Ar})
LXVI	3294 (NH); 1764 (C=O); 1623 (C=N); 1602, 1582, 1510 (Ar); 1331, 1274, 1156, 1119, 1100, 1055, 1034 (C-O и C-S); 887, 865, 843, 830, 720, 697 (CH_{Ar})
LXVII	3318, 3291 (NH); 1764, 1746 (C=O); 1626 (C=N); 1603, 1585, 1510 (Ar); 1344, 1282, 1257, 1225, 1155, 1128, 1094, 1058, 1029 (C-O и C-S); 870, 860, 842, 830, 818, 780, 754, 732, 701 (CH_{Ar})
LXVIII	3286 (NH); 1762 (C=O); 1626 (C=N); 1602, 1585, 1510 (Ar); 1335, 1280, 1251, 1223, 1206, 1153, 1096, 1042, 1033 (C-O и C-S); 899, 865, 839, 802, 776, 755, 722, 700 (CH_{Ar})
LXIX	3328 (NH); 1739 (C=O); 1627 (C=N); 1599, 1582, 1508 (Ar); 1333, 1258, 1155, 1122, 1054, 1025 (C-O и C-S); 870, 840, 819, 700 (CH_{Ar})
LXX	3378, 3256 (NH); 1746, 1732 (C=O); 1641 (C=N); 1600, 1589, 1506, 1468 (Ar); 1337, 1296, 1273, 1246, 1224, 1204, 1152, 1116, 1095, 1032 (C-O и C-S); 879, 867, 853, 845, 820, 743, 710, 693 (CH_{Ar})
LXXI	3460, 3373, 3341, 3247 (NH); 1750 (C=O); 1636 (C=N); 1599, 1583, 1558, 1505 (Ar); 1332, 1314, 1285, 1234, 1199, 1146, 1099, 1087, 1031 (C-O и C-S); 899, 873, 841, 827, 783, 757, 740, 695 (CH_{Ar})
LXXII	3290 (NH); 1742 (C=O); 1621 (C=N); 1600, 1581, 1514 (Ar); 1534, 1351 (NO_2); 1332, 1288, 1256, 1128, 1206, 1155, 1118, 1096, 1056, 1030 (C-O и C-S); 870, 860, 842, 830, 811, 770, 714, 694 (CH_{Ar})
LXXIII	3312 (NH); 1738 (C=O); 1623 (C=N); 1602, 1580, 1511 (Ar); 1530, 1351 (NO_2); 1336, 1266, 1223, 1205, 1154, 1115, 1075, 1027, 1013 (C-O и C-S); 874, 850, 841, 712, 694 (CH_{Ar})
LXXIV	3298 (NH); 3065 ($\text{CH}_{\text{Карборан}}$); 2611 (BH); 1771 (C=O); 1624 (C=N); 1601, 1581, 1514 (Ar); 1332, 1285, 1248, 1155, 1118, 1095, 1031 (C-O и C-S); 874, 843, 801, 775, 735, 694 (CH_{Ar})
LXXV	3296 (NH); 1756 (C=O); 1623 (C=N); 1598, 1579, 1516 (Ar); 1333, 1300, 1294, 1270, 1229, 1157, 1120, 1094, 1043 (C-O и C-S); 882, 839, 830, 780, 770, 696 (CH_{Ar})
LXXVI	3300 (NH); 1756 (C=O); 1623 (C=N); 1600, 1579, 1516 (Ar); 1333, 1300, 1287, 1269, 1230, 1156, 1120, 1094, 1043 (C-O и C-S); 870, 839, 770, 740, 695 (CH_{Ar})

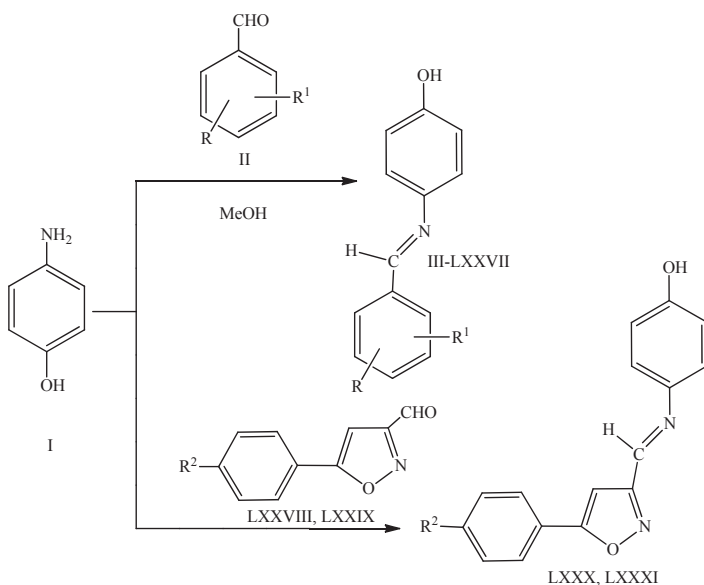
LXXXVII	3292 (NH); 1758 (C=O); 1624 (C=N); 1599, 1579, 1515 (Ar); 1332, 1300, 1284, 1268, 1229, 1156, 1135, 1122, 1094, 1041 (C-O и C-S); 870, 841, 815, 790, 775, 740, 725, 694 (CH _{Ar})
LXXXVIII	3291 (NH); 1757 (C=O); 1624 (C=N); 1600, 1579, 1519 (Ar); 1332, 1289, 1268, 1229, 1157, 1135, 1122, 1094, 1039 (C-O и C-S); 870, 840, 800, 790, 775, 740, 694 (CH _{Ar})
LXXXIX	3293 (NH); 1757 (C=O); 1626 (C=N); 1599, 1579, 1505 (Ar); 1332, 1314, 1289, 1269, 1150, 1119, 1094, 1040 (C-O и C-S); 900, 870, 841, 827, 775, 750, 694 (CH _{Ar})
LXXX	3284 (NH); 1755 (C=O); 1625 (C=N); 1601, 1580, 1515 (Ar); 1331, 1286, 1267, 1226, 1156, 1117, 1039 (C-O и C-S); 890, 876, 844, 790, 694 (CH _{Ar})
LXXXI	3460, 3733, 3341, 3292, 3247 (NH); 1769 (C=O); 1638 (C=N); 1600, 1579, 1512 (Ar); 1334, 1315, 1283, 1261, 1205, 1155, 1130, 1097, 1056, 1040 (C-O и C-S); 899, 870, 840, 826, 774, 740, 726, 694 (CH _{Ar})
LXXXII	3287 (NH); 1761 (C=O); 1625 (C=N); 1601, 1580, 1517 (Ar); 1333, 1309, 1269, 1225, 1157, 1122, 1095, 1042 (C-O и C-S); 898, 873, 841, 828, 775, 698 (CH _{Ar})
LXXXIII	3306 (NH); 1737 (C=O); 1622 (C=N); 1600, 1577, 1517 (Ar); 1334, 1301, 1268, 1228, 1156, 1117, 1093, 1070, 1059, 1042, 1023 (C-O и C-S); 905, 873, 838, 760, 698 (CH _{Ar})
LXXXIV	3289 (NH); 1739 (C=O); 1624 (C=N); 1611, 1579, 1511 (Ar); 1333, 1302, 1266, 1199, 1175, 1156, 1118, 1097, 1064, 1017 (C-O и C-S); 903, 873, 839, 798, 779, 747, 688 (CH _{Ar})
LXXXV	3303 (NH); 1736 (C=O); 1622 (C=N); 1599, 1580, 1515 (Ar); 1535, 1352 (NO ₂); 1333, 1400, 1288, 1263, 1224, 1157, 1121, 1095, 1040 (C-O и C-S); 810, 870, 855, 839, 830, 815, 772, 715, 695 (CH _{Ar})
LXXXVI	3294 (NH); 3063 (CH _{Карборан}); 2612 (BH); 1764 (C=O); 1625 (C=N); 1602, 1580, 1514 (Ar); 1332, 1300, 1287, 1249, 1227, 1156, 1119, 1094, 1038 (C-O и C-S); 904, 870, 841, 800, 783, 735, 720, 694 (CH _{Ar})
LXXXVII	3258 (NH); 1749 (C=O); 1627 (C=N); 1600, 1580, 1504 (Ar); 1358, 1348, 1314, 1218, 1188, 1156 (C-O и C-S); 899, 890, 820, 701 (CH _{Ar})
LXXXVIII	3282 (NH); 1743 (C=O); 1624 (C=N); 1599, 1579, 1515 (Ar); 1332, 1286, 1216, 1154, 1094, 1031 (C-O и C-S); 882, 842, 770, 697 (CH _{Ar})
LXXXIX	3288 (NH); 1758 (C=O); 1625 (C=N); 1599, 1580, 1511 (Ar); 1432, 1333, 1285, 1269, 1223, 1155, 1118, 1040 (C-O и C-S); 903, 876, 841, 781, 760, 747, 697 (CH _{Ar})
XC	3294 (NH); 2612 (BH); 1764 (C=O); 1625 (C=N); 1602, 1580, 1514 (Ar); 1332, 1300, 1287, 1249, 1227, 1156, 1119, 1094, 1038 (C-O и C-S); 902, 870, 841, 798, 740, 694 (CH _{Ar})
XCI	3307 (NH); 2618 (BH); 1768 (C=O); 1625 (C=N); 1612, 1582, 1515 (Ar); 1338, 1320, 1281, 1248, 1201, 1159, 1133, 1095, 1022 (C-O и C-S); 895, 838, 816, 775, 740, 726, 697 (CH _{Ar})
XCII	3332 (NH); 2619 (BH); 1773 (C=O); 1625 (C=N); 1601, 1582, 1506 (Ar); 1332, 1282, 1244, 1196, 1155, 1120, 1096, 1029 (C-O и C-S); 905, 873, 842, 801, 778, 734, 694 (CH _{Ar})
XCIII	3298 (NH); 2622 (BH); 1766 (C=O); 1626 (C=N); 1601, 1581, 1511 (Ar); 1334, 1244, 1192, 1156, 1102, 1095, 1038 (C-O и C-S); 904, 875, 842, 798, 760, 740, 695 (CH _{Ar})

Более подробно материалы подглавы 7.9. изложены в работе [484].

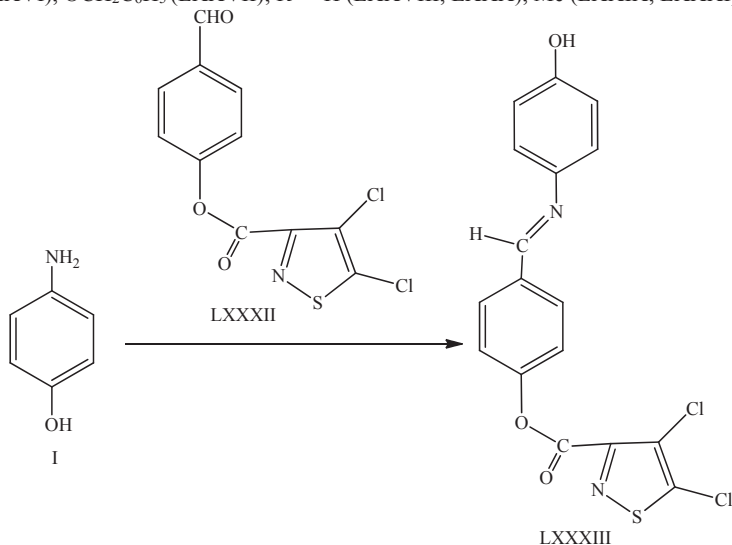
7.10. Азометины – производные 4-аминофенола

4-Аминофенол используется для окраски текстиля, волос, меха и перьев. Он также входит в состав фотографических проявителей, фармацевтических препаратов [5], антиоксидантов и присадок к маслам. 4-Аминофенол получают восстановлением 4-нитрофенола разными восстановителями, например гидросульфитом натрия NaHSO_3 , цинковой пылью и водным раствором хлористого кальция, или электролитическим восстановлением нитробензола в растворе серной кислоты [205]. 4-Аминофенол, так же как и 2-аминофенол [485], благодаря наличию гидрокси- и аминогрупп, может служить удобным линкером для получения новых химических соединений, обладающих ценными и полезными свойствами.

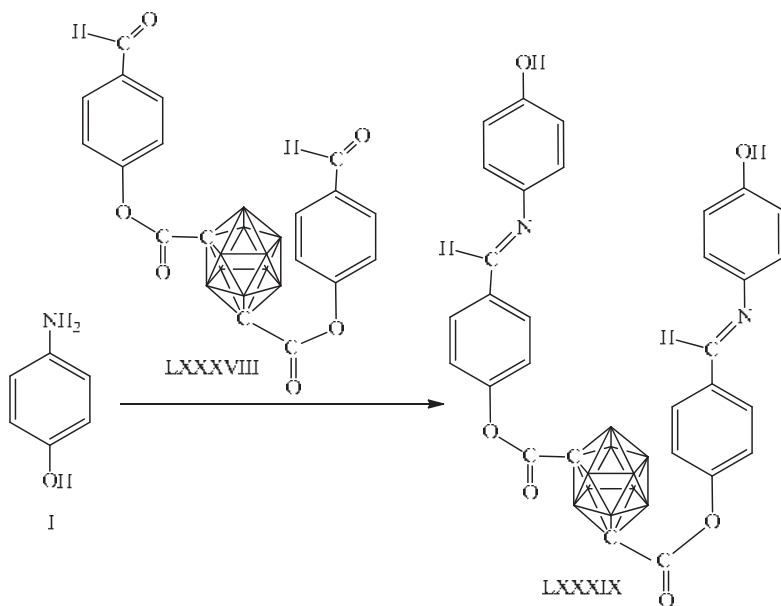
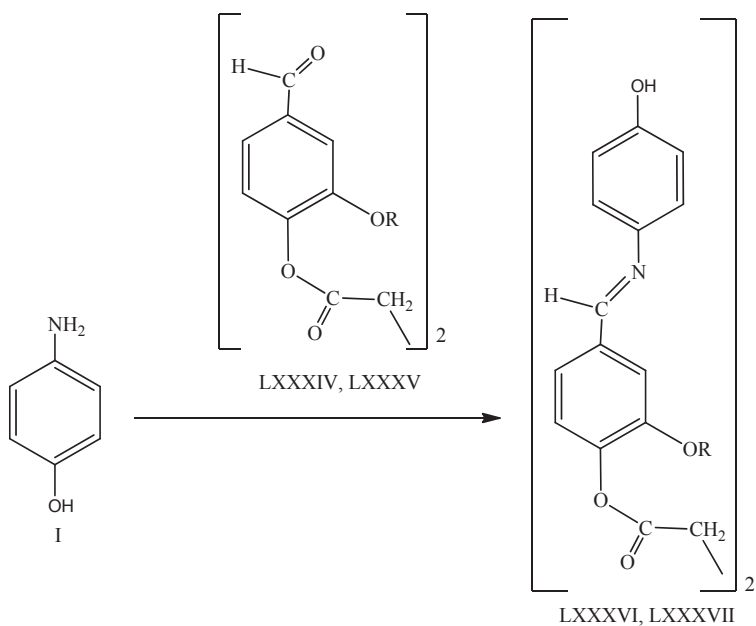
В настоящей главе описан метод получения функционально замещенных ароматических (*E*)-азометинов (III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV) – производных 4-аминофенола (I) и функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (II) [166, 168, 169, 478] и альдегидов (LXXVIII, LXXIX, LXXXII, LXXXIV, LXXXV, LXXXVIII, XC, XCI, XCIII). Наличие в этих соединениях реакционноспособных гидроксильных групп позволяет проводить по ним дальнейшие целенаправленные химические модификации.

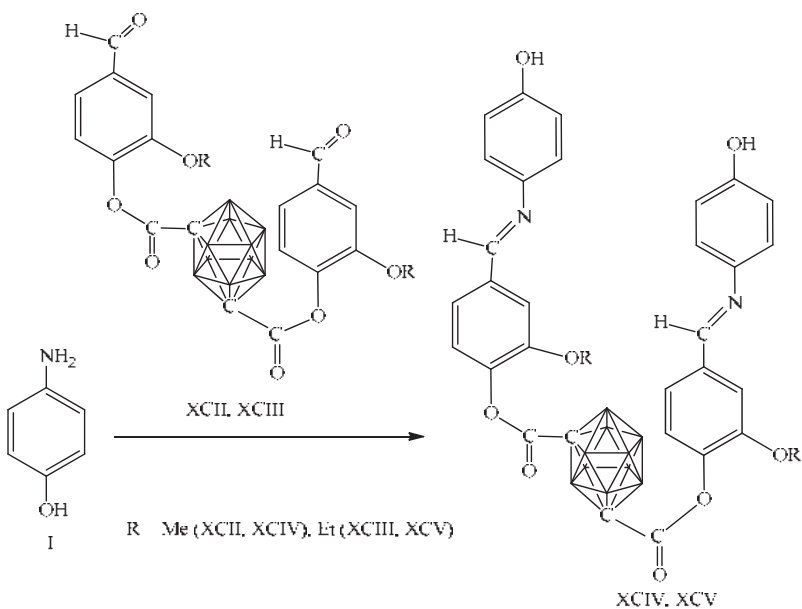
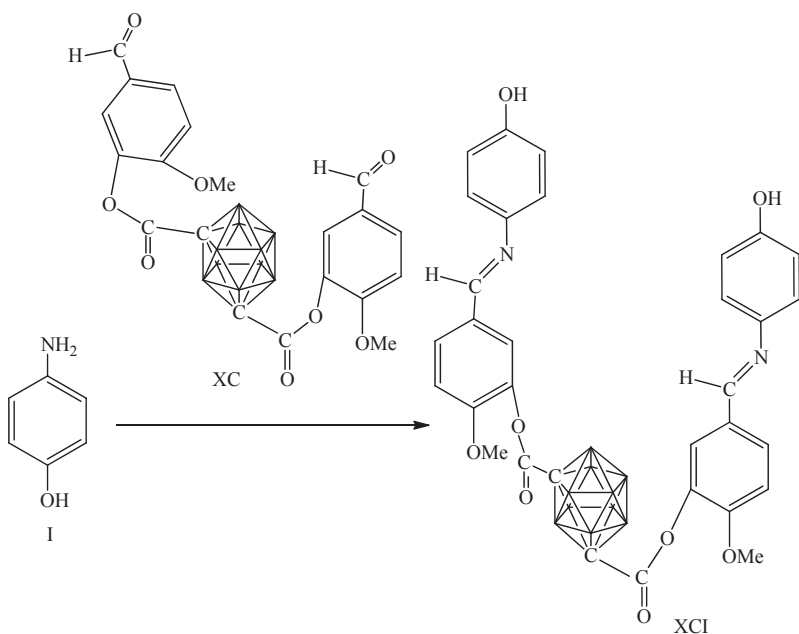


R = H, 2-R¹ = OH (III), OBu-*h* (IV), 4-R¹ = OH (V), OMe (VI), OBu-*h* (VII), O(CH₂)₁₄Me (VIII), OCH₂C₆H₅ (IX), CO₂H (X); 3-R = OMe, 2-R¹ = OH (XI); 2-R = 4-R¹ = OH (XII); 4-R = OMe, 3-R¹ = OH (XIII), OEt (XIV), OBu-*h* (XV), OCH₂C₆H₅ (XVI); 3-R = OMe, 4-R¹ = OH (XVII), OMe (XVIII), OEt (XIX), OCHMe₂ (XX), OBu-*h* (XXI), OCH₂CHMe₂ (XXII), O(CH₂)₂CHMe₂ (XXIII), O(CH₂)₅Me (XXIV), O(CH₂)₇Me (XXV), O(CH₂)₁₄Me (XXVI), OCH₂C≡CH (XXVII), OC₆H₁₁-цикло (XXVIII), OC₇H₁₃-цикло (XXIX), OCH₂C₆H₅ (XXX), OC(O)Me (XXXI), OC(O)Et (XXXII), OC(O)Pr-*h* (XXXIII), OC(O)CHMe₂ (XXXIV), OC(O)Bu-*h* (XXXV), OC(O)CH₂CHMe₂ (XXXVI), OC(O)CMe₃ (XXXVII), OC(O)(CH₂)₈Me (XXXVIII), OC(O)(CH₂)₁₁Me (XXXIX), OC(O)(CH₂)₁₆Me (XL), OC(O)OMe (XLI), OC(O)OEt (XLII), OC(O)C₆H₅ (XLIII), OC(O)C₆H₄Cl-2 (XLIV), OC(O)C₆H₃Cl₂-2,4 (XLV), OC(O)C₆H₄(NO₂)-3 (XLVI), OC(O)C₆H₄(NO₂)-4 (XLVII), OC(O)CB₁₀H₁₀CH-*M* (XLVIII); 3-R = OEt, 4-R¹ = OH (XLIX), OEt (L), OCHMe₂ (LI), OBu-*h* (LII), OCH₂CHMe₂ (LIII), O(CH₂)₂CHMe₂ (LIV), O(CH₂)₅Me (LV), O(CH₂)₇Me (LVI), O(CH₂)₁₄Me (LVII), OC₆H₁₁-цикло (LVIII), OC₇H₁₃-цикло (LIX), OCH₂C₆H₅ (LX), OC(O)Me (LXI), OC(O)Et (LXII), OC(O)Pr-*h* (LXIII), OC(O)CHMe₂ (LXIV), OC(O)Bu-*h* (LXV), OC(O)CH₂CHMe₂ (LXVI), OC(O)CMe₃ (LXVII), OC(O)OMe (LXVIII), OC(O)OEt (LXIX), OC(O)C₆H₅ (LXX), OC(O)C₆H₄Me-4 (LXXI), OC(O)C₆H₄(NO₂)-3 (LXXII), OC(O)CB₁₀H₁₀CH-*M* (LXXIII); 3-R + 4-R¹ = OCH₂O (LXXIV); 3-R = 4-R¹ = OH (LXXV), OBu-*h* (LXXVI), OCH₂C₆H₅ (LXXVII); R² = H (LXXVIII, LXXX), Me (LXXIX, LXXXI).



Функционально замещенные (*E*)-азометины (III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV) получали по стандартной методике – кипячением смеси (1 : 1) 4-аминофенола (I) и соответствующего бензальдегида ванилинового ряда (II) или альдегидов (LXXVIII, LXXIX, LXXXII, LXXXIV, LXXXV, LXXXVIII, XC, XCI, XCIII) в абсолютном метаноле в течение 30 мин. Целевые (*E*)-азометины были получены с выходом 75-85%.





Функционально замещенные (*E*)-азометины (III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV) представляют собой бесцветные или ярко-окрашенные кристаллические соединения или стекловидные аморфные вещества, они имеют четкие и довольно высокие температуры плавления. Данные определения их элементного анализа и молекулярной массы представлены в **Таблице 49**. Строение соединений (III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV) также было подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Чистота полученных соединений (III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV), согласно данных ПМР спектроскопии, составляла 97±1%. Соединениям (III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV) приписана (*E*)-конфигурация на основании сравнения их ПМР спектров со спектрами родственных (*E*)-азометинов [168, 169] и данных работы [431]. В ИК спектрах функционально замещенных (*E*)-азометинов (III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV) присутствовали соответствующие характеристические полосы поглощения, подтверждающие их строение (**Таблица 50**) [168, 169, 234, 235]. В ПМР спектрах функционально замещенных (*E*)-азометинов (III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV), записанных в 5%-ных растворах в дейтеродиметилсульфоксиде, присутствовали следующие сигналы протонов (δ , м. д.), подтверждающие их строение [18, 19, 235, 480]: сигналы групп (MeO) проявлялись в виде одного или двух синглетов в диапазоне 3.79-3.90 (3H или 6H); 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); (HC=N) – 8.40-8.60 с (1H), что указывает на их (*E*)-конфигурацию [431]; ароматические протоны – 6.40-8.20 м.

Функционально замещенные (*E*)-азометины (III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV). Раствор 5 или 10 ммоль 4-аминофенола (I) и альдегида (II, LXXVIII, LXXIX, LXXXII, LXXXIV, LXXXV, LXXXVIII, XC, XCI, XCIII) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 30 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 0-5°C. Образовавшиеся азометины отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывали небольшим количеством (2-5 мл) холодного метанола и сушили на воздухе.

Таблица 49.

Свойства соединений (III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			
			C	H	N	Элемент
III	83	136-137	73.58	5.31	6.42	—
IV	80	109-110	76.06	7.19	4.96	—
V	85	172-173	73.50	5.22	6.19	—
VI	79	193-194	74.25	5.92	5.86	—
VII	81	151-152	75.99	7.23	5.01	—
VIII	83	112-113	79.82	10.04	2.97	—
IX	85	206-207	79.63	5.68	4.22	—
X	85	268-269	69.97	4.72	5.48	—
XI	82	144-145	69.47	5.54	5.28	—
XII	80	242-243	68.64	4.92	5.87	—
XIII	79	201-202	69.37	5.44	5.50	—
XIV	75	117-118	71.05	6.36	4.88	—
XV	83	179-180	72.63	7.20	4.35	—
XVI	84	203-204	75.90	5.68	3.89	—
XVII	85	207-208	69.45	5.48	5.46	—
XVIII	83	153-154	70.22	6.00	5.13	—
XIX	84	173-174	71.16	6.52	4.88	—
XX	82	147-148	71.89	6.76	4.58	—
XXI	82	123-124	72.56	7.19	4.45	—
XXII	81	158-159	72.49	7.26	4.31	—
XXIII	83	134-135	73.08	7.49	4.19	—
XXIV	81	134-135	73.66	7.83	4.88	—
XXV	84	113-114	74.59	8.31	3.75	—
XXVI	80	87-88	77.13	9.73	3.87	—
XXVII	83	148-149	72.84	5.54	4.66	—
XXVIII	79	179-180	74.15	7.26	4.02	—
XXIX	76	173-174	74.60	7.55	3.90	—
XXX	79	148-149	75.94	5.90	3.96	—
XXXI	82	197-198	67.71	5.44	4.56	—
XXXII	83	164-165	68.53	5.85	4.25	—
XXXIII	81	162-163	69.26	6.21	4.09	—
XXXIV	80	163-164	69.20	6.25	4.13	—
XXXV	80	160-161	69.94	6.56	4.02	—
XXXVI	79	138-139	70.05	6.55	3.99	—
XXXVII	78	152-153	69.98	6.50	3.87	—
XXXVIII	80	84-85	72.84	7.81	3.13	—
XXXIX	79	89-90	74.11	8.57	2.94	—
XL	80	82-83	75.76	9.37	2.50	—
XLI	77	163-164	64.03	5.18	4.38	—
XLII	79	141-142	65.04	5.67	4.01	—
XLIII	80	91-92	72.95	4.76	3.87	—
XLIV	82	147-148	66.38	4.46	3.28	Cl, 8.95
XLV	79	184-185	60.86	3.61	3.04	Cl, 16.88

XLVI	78	96-97	64.57	4.25	6.84	—
XLVII	77	241-242	64.74	4.19	7.02	—
XLVIII	80	93-94	49.76	5.80	2.97	B, 25.89
XLIX	82	173-174	70.39	6.00	5.13	—
L	80	146-147	71.87	6.79	4.56	—
LI	85	145-146	72.54	7.22	4.28	—
LII	83	113-114	73.14	7.54	4.06	—
LIII	83	132-133	73.08	7.45	4.19	—
LIV	82	105-106	73.69	7.83	4.03	—
LV	80	103-104	74.10	7.87	3.86	—
LVI	81	103-104	75.01	8.55	3.46	—
LVII	80	106-107	77.28	9.85	2.50	—
LVIII	78	174-175	74.74	7.58	3.82	—
LIX	77	170-171	75.05	7.79	3.62	—
LX	79	153-154	76.38	6.24	3.89	—
LXI	79	162-163	68.53	5.81	4.26	—
LXII	81	160-161	69.24	6.25	4.10	—
LXIII	80	144-145	69.97	6.42	3.89	—
LXIV	81	147-148	70.03	6.52	3.95	—
LXV	82	141-142	70.58	6.93	3.76	—
LXVI	80	113-114	70.61	6.70	4.00	—
LXVII	85	157-158	70.70	6.85	3.85	—
LXVIII	84	101-102	65.10	5.41	4.12	—
LXIX	82	138-139	65.92	5.90	3.89	—
LXX	83	153-154	73.56	5.44	3.45	—
LXXI	80	88-89	73.85	5.60	3.28	—
LXXII	78	93-94	65.41	4.58	6.47	—
LXXIII	77	187-188	50.85	6.03	2.91	B, 24.98
LXXIV	85	213-214	70.03	4.77	5.39	—
LXXV	81	223-224	68.43	4.95	5.78	—
LXXVI	83	150-151	74.12	7.93	3.80	—
LXXVII	80	183-184	79.54	5.52	3.16	—
LXXX	79	223-224	73.07	4.81	10.25	—
LXXXI	77	225-226	73.62	5.18	9.78	—
LXXXIII	75	63-64	52.18	2.68	6.89	Cl, 7.97; S, 7.84
LXXXVI	78	206-207	67.93	5.14	4.66	—
LXXXVII	77	210-211	68.81	5.70	4.26	—
LXXXIX	79	108-109	58.13	5.05	4.22	B, 17.04
XCI	76	214-215	56.48	5.24	3.81	B, 15.53
XCIV	77	221-222	56.56	5.28	3.84	B, 15.46
XCV	78	207-208	57.82	5.45	3.60	B, 14.92

Продолжение таблицы 49.

№	Формула	Вычислено, %				М	
		С	Н	Н	Элемент	[M ⁺]	вычислено
III	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂	73.23	5.20	6.57	—	213	213.23
IV	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	75.81	7.11	5.20	—	269	269.34
V	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂	73.23	5.20	6.57	—	213	213.23
VI	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂	73.99	5.77	6.16	—	227	227.26
VII	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	75.81	7.11	5.20	—	269	269.34
VIII	C ₂₈ H ₄₁ NO ₂	79.39	9.76	3.31	—	423	423.63
IX	C ₂₀ H ₁₇ NO ₂	79.19	5.65	4.62	—	303	303.35
X	C ₁₄ H ₁₁ NO ₃	69.70	4.60	5.81	—	241	241.24
XI	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃	69.12	5.39	5.76	—	243	243.26
XII	C ₁₃ H ₁₁ NO ₃	68.11	4.84	6.11	—	229	229.23
XIII	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃	69.12	5.39	5.76	—	243	243.26
XIV	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃	70.83	6.32	5.16	—	271	271.31
XV	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	72.22	7.07	4.68	—	299	299.36
XVI	C ₂₁ H ₁₉ NO ₃	75.66	5.74	4.20	—	333	333.38
XVII	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃	69.12	5.39	5.76	—	243	243.26
XVIII	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃	70.02	5.88	5.44	—	257	257.28
XIX	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃	70.83	6.32	5.16	—	271	271.31
XX	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	71.56	6.71	4.91	—	285	285.34
XXI	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	72.22	7.07	4.68	—	299	299.36
XXII	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	72.22	7.07	4.68	—	299	299.36
XXIII	C ₁₉ H ₂₃ NO ₃	72.82	7.40	4.47	—	313	313.39
XXIV	C ₂₀ H ₂₅ NO ₃	73.37	7.70	4.28	—	327	327.42
XXV	C ₂₂ H ₂₉ NO ₃	74.33	8.22	3.94	—	355	355.47
XXVI	C ₂₉ H ₄₃ NO ₃	76.78	9.55	3.09	—	453	453.66
XXVII	C ₁₇ H ₁₅ NO ₃	72.58	5.37	4.98	—	281	281.31
XXVIII	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	73.82	7.12	4.30	—	325	325.40
XXIX	C ₂₁ H ₂₅ NO ₃	74.31	7.42	4.13	—	339	339.43
XXX	C ₂₁ H ₁₉ NO ₃	75.66	5.74	4.20	—	333	333.38
XXXI	C ₁₆ H ₁₅ NO ₄	67.36	5.30	4.91	—	285	285.29
XXXII	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	68.21	5.72	4.68	—	299	299.32
XXXIII	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	68.99	6.11	4.47	—	313	313.35
XXXIV	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	68.99	6.11	4.47	—	313	313.35
XXXV	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69.71	6.47	4.28	—	327	327.37
XXXVI	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69.71	6.47	4.28	—	327	327.37
XXXVII	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69.71	6.47	4.28	—	327	327.37
XXXVIII	C ₂₄ H ₃₁ NO ₄	72.52	7.86	3.52	—	397	397.51
XXXIX	C ₂₇ H ₃₇ NO ₄	73.77	8.48	3.19	—	439	439.59
XL	C ₃₂ H ₄₇ NO ₄	75.40	9.29	2.75	—	509	509.72
XLI	C ₁₆ H ₁₅ NO ₅	63.78	5.02	4.65	—	301	301.29
XLII	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	64.75	5.43	4.44	—	315	315.32
XLIII	C ₂₁ H ₁₇ NO ₄	72.61	4.93	4.03	—	347	347.36
XLIV	C ₂₁ H ₁₆ ClNO ₄	66.06	4.22	3.67	Cl, 9.29	381	381.81
XLV	C ₂₁ H ₁₅ Cl ₂ NO ₄	60.59	3.63	3.36	Cl, 17.03	415	416.25
XLVI	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₆	64.28	4.11	7.14	—	392	392.36
XLVII	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₆	64.28	4.11	7.14	—	392	392.36
XLVIII	C ₁₇ H ₂₃ B ₁₀ NO ₄	49.38	5.61	3.39	B, 26.15	413	413.48

XLIX	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃	70.02	5.88	5.44	—	257	257.28
L	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	71.56	6.71	4.91	—	285	285.34
LI	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	72.22	7.07	4.68	—	299	299.36
LII	C ₁₉ H ₂₃ NO ₃	72.82	7.40	4.47	—	313	313.39
LIII	C ₁₉ H ₂₃ NO ₃	72.82	7.40	4.47	—	313	313.39
LIV	C ₂₀ H ₂₅ NO ₃	73.37	7.70	4.28	—	327	327.42
LV	C ₂₁ H ₂₇ NO ₃	73.87	7.79	4.10	—	341	341.44
LVI	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃	74.76	8.46	3.79	—	369	369.50
LVII	C ₃₀ H ₄₅ NO ₃	77.04	9.70	2.99	—	467	467.68
LVIII	C ₂₁ H ₂₅ NO ₃	74.31	7.42	4.13	—	339	339.43
LIX	C ₂₂ H ₂₇ NO ₃	74.76	7.70	3.96	—	353	353.45
LX	C ₂₂ H ₂₁ NO ₃	76.06	6.09	4.03	—	347	347.41
LXI	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	68.21	5.72	4.68	—	299	299.32
LXII	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	68.99	6.11	4.47	—	313	313.35
LXIII	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69.71	6.47	4.28	—	327	327.37
LXIV	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69.71	6.47	4.28	—	327	327.37
LXV	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄	70.36	6.79	4.10	—	341	341.40
LXVI	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄	70.36	6.79	4.10	—	341	341.40
LXVII	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄	70.36	6.79	4.10	—	341	341.40
LXVIII	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	64.75	5.43	4.44	—	315	315.32
LXIX	C ₁₈ H ₁₉ NO ₅	65.64	5.81	4.25	—	329	329.35
LXX	C ₂₂ H ₁₉ NO ₄	73.12	5.30	3.88	—	361	361.39
LXXI	C ₂₃ H ₂₁ NO ₄	73.58	5.64	3.73	—	375	375.42
LXXII	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₆	65.02	4.46	6.89	—	406	406.39
LXXIII	C ₁₈ H ₂₅ B ₁₀ NO ₄	50.57	5.89	3.28	B, 25.29	428	427.51
LXXIV	C ₁₄ H ₁₁ NO ₃	69.70	4.60	5.81	—	241	241.24
LXXV	C ₁₃ H ₁₁ NO ₃	68.11	4.84	6.11	—	229	229.23
LXXVI	C ₂₁ H ₂₇ NO ₃	73.87	7.79	4.10	—	341	341.44
LXXVII	C ₂₇ H ₂₃ NO ₃	79.20	5.66	3.42	—	409	409.48
LXXX	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	72.72	4.58	10.60	—	264	264.28
LXXXI	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73.37	5.07	10.07	—	278	278.31
LXXXIII	C ₁₇ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₃ S	51.92	2.56	7.12	Cl, 7.97; S, 7.84	392	393
LXXXVI	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ O ₈	67.60	4.96	4.93	—	568	568.57
LXXXVII	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ O ₈	68.45	5.41	4.70	—	596	596.63
LXXXIX	C ₃₀ H ₃₀ B ₁₀ N ₂ O ₆	57.87	4.86	4.50	B, 17.36	623	622.68
XCI	C ₃₂ H ₃₄ B ₁₀ N ₂ O ₈	56.29	5.02	4.10	B, 15.83	682	682.73
XCIV	C ₃₂ H ₃₄ B ₁₀ N ₂ O ₈	56.29	5.02	4.10	B, 15.83	682	682.73
XCV	C ₃₄ H ₃₈ B ₁₀ N ₂ O ₈	57.45	5.39	3.94	B, 15.21	710	710.78

Таблица 50.

Данные ИК спектров соединений (I, III-LXXVII, LXXX, LXXXI, LXXXIII, LXXXVI, LXXXVII, LXXXIX, XCI, XCIV, XCV).

№	ИК спектр, ν , см^{-1}
I	3341, 3281 (OH и NH); 1614, 1598, 1511, 1474, 1385 (Ar); 1256, 1238, 1213, 1168, 1092, 1010, 970 (C-O и C-N); 845, 826, 815, 750, 705 (CH_{Ar})
III	1617 (C=N); 1601, 1572, 1508, 1458, 1443 (Ar); 1282, 1258, 1210, 1185, 1151, 1107 (C-O); 838, 820, 802, 754 (CH_{Ar})
IV	1618 (C=N); 1603, 1582, 1509, 1486, 1455, 1369 (Ar); 1276, 1251, 1230, 1162, 1103, 1023 (C-O); 890, 870, 831, 808, 753 (CH_{Ar})
V	1641 (C=N); 1585, 1512, 1462 (Ar); 1340, 1159, 1110, 1012 (C-O); 890, 833, 785, 745 (CH_{Ar})
VI	1629 (C=N); 1608, 1588, 1572, 1517, 1504 (Ar); 1275, 1264, 1226, 1192, 1170, 1110, 1101, 1023 (C-O); 829, 785, 745, 730 (CH_{Ar})
VII	1623 (C=N); 1606, 1513 (Ar); 1257, 1223, 1171, 1113, 1101, 1068, 1039, 1008 (C-O); 890, 835, 825, 769, 740, 723 (CH_{Ar})
VIII	1625 (C=N); 1610, 1579, 1513 (Ar); 1254, 1175, 1104, 1050, 1021 (C-O); 840, 831, 821, 803, 770, 740, 730 (CH_{Ar})
IX	1626 (C=N); 1606, 1590, 1570, 1515, 1379 (Ar); 1281, 1257, 1174, 1115, 1076, 1038, 1026 (C-O); 834, 775, 733, 695 (CH_{Ar})
X	1689 (C=O); 1622 (C=N); 1610, 1583, 1565, 1504, 1459, 1423, 1377 (Ar); 1289, 1244, 1188, 1167, 1126, 1110, 1025, 1016 (C-O); 890, 855, 832, 803, 769, 727, 692 (CH_{Ar})
XI	1618 (C=N); 1590, 1511, 1466, 1364 (Ar); 1273, 1255, 1198, 1178, 1098, 1078, 972 (C-O); 865, 837, 802, 783, 736 (CH_{Ar})
XII	1620 (C=N); 1605, 1515, 1461, 1379 (Ar); 1268, 1252, 1177, 1154, 979 (C-O); 852, 826, 798, 786, 732 (CH_{Ar})
XIII	1612 (C=N); 1590, 1580, 1514, 1468, 1434 (Ar); 278, 1260, 1253, 1213, 1196, 1175, 1135, 1029 (C-O); 870, 860, 829, 806, 757, 740 (CH_{Ar})
XIV	1619 (C=N); 1595, 1578, 1513, 1435, 1400, 1383, 1372 (Ar); 1268, 1237, 1211, 1190, 1163, 1138, 1101, 1043, 1027, 1004 (C-O); 903, 870, 835, 808, 775, 720 (CH_{Ar})
XV	1621 (C=N); 1596, 1579, 1514, 1453, 1393, 1379 (Ar); 1277, 1244, 1215, 1167, 1140, 1100, 1026, 1011, 970 (C-O); 908, 870, 839, 820, 803, 774, 740, 730, 716 (CH_{Ar})
XVI	1619 (C=N); 1596, 1577, 1513, 1444, 1433, 1382 (Ar); 1276, 1242, 1215, 1169, 1142, 1100, 1023 (C-O); 838, 820, 810, 805, 770, 736, 693 (CH_{Ar})
XVII	1623 (C=N); 1605, 1592, 1515, 1460, 1452, 1432 (Ar); 1283, 1246, 1208, 1182, 1155, 1126, 1029 (C-O); 860, 838, 824, 788 (CH_{Ar})
XVIII	1618 (C=N); 1598, 1577, 1514, 1459, 1440, 1420, 1377 (Ar); 1274, 1249, 1213, 1157, 1139, 1018 (C-O); 864, 838, 811, 767 (CH_{Ar})
XIX	1619 (C=N); 1597, 1577, 1513, 1461, 1421, 1379 (Ar); 1267, 1247, 1220, 1172, 1142, 1111, 1035, 1030, 971 (C-O); 870, 839, 805, 783, 740, 730, 720 (CH_{Ar})
XX	1618 (C=N); 1596, 1573, 1511, 1466, 1452, 1422, 1382 (Ar); 1269, 1250, 1238, 1215, 1190, 1170, 1163, 1140, 1109, 1030, 950 (C-O); 836, 820, 805, 772, 740, 720 (CH_{Ar})
XXI	1617 (C=N); 1596, 1575, 1513, 1466, 1451, 1422, 1381 (Ar); 1273, 1244, 1215, 1143, 1066, 1030, 969 (C-O); 861, 830, 815, 789, 730, 720 (CH_{Ar})

XXII	1615 (C=N); 1597, 1574, 1513, 1465, 1422, 1376 (Ar); 1272, 1242, 1216, 1175, 1163, 1138, 1025, 1018, 965 (C-O); 862, 840, 829, 812, 790, 740, 720 (CH _{Ar})
XXIII	1619 (C=N); 1597, 1575, 1513, 1464, 1422, 1384 (Ar); 1273, 1241, 1216, 1169, 1140, 1032, 1009 (C-O); 865, 836, 813, 784, 735, 718 (CH _{Ar})
XXIV	1619 (C=N); 1597, 1574, 1514, 1468, 1451, 1422, 1392, 1379 (Ar); 1278, 1246, 1215, 1166, 1139, 1070, 1032, 995 (C-O); 860, 841, 830, 804, 790, 740, 730, 718 (CH _{Ar})
XXV	1619 (C=N); 1597, 1574, 1515, 1468, 1452, 1424, 1384 (Ar); 1279, 1245, 1213, 1164, 1140, 1030, 1013, 961 (C-O); 859, 840, 803, 789, 740, 738 (CH _{Ar})
XXVI	1621 (C=N); 1602, 1576, 1513, 1469, 1456, 1422, 1390, 1381 (Ar); 1275, 1245, 1215, 1161, 1141, 1030, 1013 (C-O); 870, 845, 797, 740, 728 (CH _{Ar})
XXVII	3288, 3250 (≡C-H); 2129 (C≡C); 1620 (C=N); 1600, 1590, 1580, 1513, 1463, 1421, 1376 (Ar); 1271, 1243, 1217, 1160, 1140, 1106, 1019, 971 (C-O); 865, 853, 836, 804, 760, 740, 726, 680 (CH _{Ar})
XXVIII	1619 (C=N); 1592, 1576, 1511, 1470, 1454, 1418, 1371 (Ar); 1266, 1231, 1216, 1160, 1127, 1032, 1018, 962 (C-O); 896, 870, 838, 820, 799, 789, 740, 716 (CH _{Ar})
XXIX	1619 (C=N); 1592, 1575, 1511, 1464, 1454, 1417, 1370 (Ar); 1267, 1233, 1213, 1159, 1127, 1108, 1032 (C-O); 875, 837, 812, 790, 740, 720 (CH _{Ar})
XXX	1617 (C=N); 1598, 1590, 1574, 1512, 1468, 1456, 1424, 1388 (Ar); 1269, 1243, 1236, 1211, 1171, 1141, 1110, 1026, 1002, 994 (C-O); 859, 845, 834, 795, 746, 697 (CH _{Ar})
XXXI	1758 (C=O); 1621 (C=N); 1610, 1596, 1585, 1512, 1471, 1449, 1420, 1380, 1367 (Ar); 1273, 1255, 1218, 1191, 1160, 1119, 1100, 1034, 1009, 977 (C-O); 865, 840, 829, 790, 740, 722, 660 (CH _{Ar})
XXXII	1755 (C=O); 1621 (C=N); 1606, 1578, 1513, 1453, 1423, 1384, 1350 (Ar); 1286, 1268, 1245, 1221, 1206, 1179, 1152, 1114, 1076, 1030, 980 (C-O); 890, 860, 831, 815, 793, 740, 720 (CH _{Ar})
XXXIII	1763 (C=O); 1622 (C=N); 1610, 1586, 1511, 1468, 1452, 1418, 1371 (Ar); 1274, 1264, 1237, 1220, 1136, 1119, 1093, 1076, 1030, 967 (C-O); 869, 842, 830, 820, 787, 743, 717 (CH _{Ar})
XXXIV	1755 (C=O); 1619 (C=N); 1600, 1580, 1514, 1504, 1467, 1450, 1420, 1384 (Ar); 1322, 1292, 1273, 1241, 1176, 1165, 1120, 1093, 1031, 975 (C-O); 862, 829, 819, 791, 740, 720 (CH _{Ar})
XXXV	1764 (C=O); 1622 (C=N); 1610, 1584, 1512, 1468, 1452, 1418, 1372 (Ar); 1274, 1232, 1237, 1221, 1136, 1118, 1092, 1076, 1031, 967 (C-O); 868, 840, 830, 822, 787, 742, 719 (CH _{Ar})
XXXVI	1758 (C=O); 1621 (C=N); 1606, 1581, 1510, 1467, 1454, 1421, 1384, 1369 (Ar); 1276, 1234, 1218, 1148, 1121, 1097, 1031 (C-O); 839, 817, 789, 730, 716 (CH _{Ar})
XXXVII	1749 (C=O); 1620 (C=N); 1599, 1585, 1512, 1504, 1453, 1373 (Ar); 1290, 1272, 1232, 1210, 1175, 1165, 1115, 1035, 1029 (C-O); 892, 870, 839, 819, 805, 789, 755, 747, 726 (CH _{Ar})
XXXVIII	1774 (C=O); 1624 (C=N); 1601, 1586, 1513, 1463, 1451, 1420, 1380, 1370 (Ar); 1293, 1269, 1237, 1220, 1161, 1140, 1121, 1109, 1029 (C-O); 860, 838, 830, 820, 790, 740, 725 (CH _{Ar})
XXXIX	1770 (C=O); 1622 (C=N); 1600, 1586, 1512, 1471, 1450, 1415, 1370 (Ar); 1289, 1266, 1233, 1219, 1198, 1159, 1132, 1104, 1085, 1029 (C-O); 862, 840, 829, 812, 799, 740, 721 (CH _{Ar})
XL	1764 (C=O); 1624 (C=N); 1585, 1511, 1467, 1418, 1378 (Ar); 1281, 1233, 1214, 1137, 1120, 1102, 1033 (C-O); 870, 836, 810, 790, 736, 719 (CH _{Ar})

XL I	1751 (C=O); 1622 (C=N); 1607, 1590, 1581, 1514, 1460, 1439, 1421, 1386 (Ar); 1285, 1270, 1260, 1240, 1226, 1209, 1159, 1121, 1104, 1059, 1030 (C-O); 870, 860, 840, 820, 799, 775, 740, 722 (CH _{Ar})
XLII	1758 (C=O); 1622 (C=N); 1606, 1599, 1584, 1510, 1466, 1450, 1440, 1423, 1390, 1372 (Ar); 1282, 1259, 1221, 1158, 1122, 1095, 1054, 1033, 974 (C-O); 900, 860, 838, 791, 774, 740, 720 (CH _{Ar})
XLIII	1730 (C=O); 1625 (C=N); 1600, 1586, 1509, 1465, 1452, 1418, 1370 (Ar); 1277, 1261, 1220, 1203, 1179, 1155, 1121, 1081, 1062, 1025 (C-O); 870, 836, 810, 790, 740, 706 (CH _{Ar})
XLIV	1760 (C=O); 1627 (C=N); 1607, 1590, 1585, 1510, 1465, 1455, 1440, 1417, 1380 (Ar); 1279, 1265, 1242, 1218, 1203, 1190, 1165, 1153, 1119, 1086, 1027 (C-O); 865, 840, 810, 790, 747, 735, 720, 701 (CH _{Ar})
XLV	1759 (C=O); 1624 (C=N); 1610, 1585, 1560, 1509, 1468, 1451, 1417, 1372 (Ar); 1274, 1236, 1218, 1201, 1167, 1153, 1123, 1110, 1088, 1033 (C-O); 873, 839, 819, 810, 780, 750, 740, 725 (CH _{Ar})
XLVI	1752 (C=O); 1626 (C=N); 1600, 1506, 1480, 1463, 1420, 1372 (Ar); 1527, 1351 (NO ₂); 1291, 1279, 1255, 1212, 1197, 1149, 1124, 1098, 1085, 1034 (C-O); 911, 855, 840, 811, 790, 760, 740, 717, 705 (CH _{Ar})
XLVII	1726 (C=O); 1623 (C=N); 1609, 1586, 1506, 1464, 1438, 1417, 1376 (Ar); 1524, 1350 (NO ₂); 1272, 1209, 1183, 1159, 1149, 1120, 1081, 1031, 1014, 970 (C-O); 880, 871, 854, 832, 816, 790, 780, 715 (CH _{Ar})
XLVIII	3064 (CH _{Kap6}); 2607 (BH); 1766 (C=O); 1626 (C=N); 1602, 1589, 1508, 1463, 1450, 1418, 1370 (Ar); 1280, 1250, 1214, 1196, 1154, 1120, 1100, 1060, 1033, 994 (C-O); 870, 860, 836, 810, 799, 740, 710 (CH _{Ar})
XLIX	3509, 3499 (OH); 1622 (C=N); 1608, 1595, 1582, 1515, 1445, 1393 (Ar); 1281, 1254, 1238, 1210, 1189, 1177, 1168, 1128, 1111, 1041 (C-O); 870, 860, 835, 820, 793, 740, 730, 718 (CH _{Ar})
L	1621 (C=N); 1592, 1577, 1514, 1480, 1440, 1433, 1396 (Ar); 1273, 1243, 1212, 1173, 1139, 1108, 1040, 1010, 970 (C-O); 898, 860, 843, 825, 806, 800, 790, 730 (CH _{Ar})
LI	1621 (C=N); 1595, 1573, 1510, 1450, 1436, 1377 (Ar); 1265, 1240, 1208, 1173, 1134, 1108, 1084, 1039 (C-O); 855, 835, 820, 810, 802, 760 (CH _{Ar})
LII	1620 (C=N); 1594, 1574, 1513, 1471, 1436, 1394, 1385 (Ar); 1271, 1242, 1209, 1170, 1137, 1110, 1060, 1042, 1027, 1005, 975 (C-O); 902, 860, 840, 810, 802, 790, 740, 730, 715 (CH _{Ar})
LIII	1619 (C=N); 1586, 1511, 1478, 1458, 1436, 1386, 1366 (Ar); 1277, 1261, 1243, 1218, 1208, 1180, 1168, 1111, 1090, 1067, 1005, 978 (C-O); 837, 817, 783, 755, 743, 727 (CH _{Ar})
LIV	1623 (C=N); 1610, 1596, 1585, 1579, 1516, 1474, 1451, 1393, 1368 (Ar); 1265, 1240, 1213, 1179, 1134, 1042, 1017, 984 (C-O); 880, 870, 832, 816, 802, 786, 740, 725 (CH _{Ar})
LV	1621 (C=N); 1596, 1577, 1515, 1469, 1437, 1395, 1380 (Ar); 1267, 1243, 1210, 1172, 1137, 1111, 1042, 1025, 994 (C-O); 902, 870, 860, 832, 802, 740, 730, 720 (CH _{Ar})
LVI	1623 (C=N); 1601, 1575, 1515, 1469, 1454, 1435, 1392, 1377 (Ar); 1271, 1247, 1210, 1180, 1167, 1135, 1109, 1070, 1043, 1026, 999 (C-O); 899, 860, 833, 800, 794, 740, 725 (CH _{Ar})
LVII	1622 (C=N); 1604, 1573, 1514, 1469, 1433, 1400, 1391, 1376 (Ar); 1281, 1270, 1248, 1207, 1184, 1166, 1133, 1109, 1046, 1019 (C-O); 899, 860, 834, 797, 680, 645, 630 (CH _{Ar})
LVIII	1620 (C=N); 1593, 1580, 1515, 1453, 1431, 1373 (Ar); 1270, 1231, 1207,

	1167, 1150, 1127, 1088, 1039, 1017, 961 (C-O); 896, 890, 875, 837, 821, 795, 785, 640, 628 (CH _{Ar})
LIX	1619 (C=N); 1592, 1575, 1510, 1451, 1430, 1371 (Ar); 1268, 1235, 1208, 1166, 1130, 1106, 1043, 987 (C-O); 910, 855, 837, 804, 725 (CH _{Ar})
LX	1623 (C=N); 1596, 1575, 1513, 1465, 1454, 1435, 1394 (Ar); 1274, 1239, 1208, 1173, 1140, 1115, 1038, 1022, 985 (C-O); 905, 865, 836, 808, 790, 740, 695 (CH _{Ar})
LXI	1761 (C=O); 1625 (C=N); 1602, 1591, 1508, 1478, 1454, 1432, 1396, 1371 (Ar); 1295, 1272, 1255, 1216, 1193, 1167, 1118, 1107, 1048, 1013, 985, 978 (C-O); 900, 870, 860, 840, 832, 820, 799, 745, 718 (CH _{Ar})
LXII	1768 (C=O); 1624 (C=N); 1608, 1597, 1586, 1510, 1470, 1452, 1430, 1395, 1369 (Ar); 1269, 1237, 1221, 1187, 1160, 1139, 1121, 1110, 1078, 1060, 1039, 1000, 977 (C-O); 910, 884, 863, 843, 817, 792, 655, 627 (CH _{Ar})
LXIII	1766 (C=O); 1623 (C=N); 1610, 1590, 1584, 1510, 1452, 1429, 1390, 1380, 1366 (Ar); 1272, 1237, 1221, 1201, 1160, 1141, 1119, 1108, 1094, 1075, 1044, 1004, 970 (C-O); 909, 890, 866, 841, 820, 792, 740, 719 (CH _{Ar})
LXIV	1765 (C=O); 1625 (C=N); 1610, 1592, 1586, 1510, 1460, 1451, 1429, 1390, 1386, 1372 (Ar); 1279, 1271, 1236, 1220, 1200, 1184, 1164, 1123, 1110, 1093, 1041, 1006, 970 (C-O); 906, 865, 842, 810, 794, 755, 740, 719 (CH _{Ar})
LXV	1766 (C=O); 1624 (C=N); 1609, 1590, 1585, 1510, 1454, 1429, 1392, 1380, 1364 (Ar); 1272, 1238, 1221, 1202, 1160, 1142, 1119, 1094, 1074, 1044, 1006, 970 (C-O); 908, 892, 866, 820, 792, 742, 718 (CH _{Ar})
LXVI	1767, 1754 (C=O); 1621 (C=N); 1604, 1584, 1513, 1481, 1447, 1435, 1390, 1369 (Ar); 1295, 1269, 1236, 1219, 1169, 1154, 1102, 1100, 1091, 1047, 1035, 977 (C-O); 910, 900, 860, 850, 836, 819, 793, 740, 725 (CH _{Ar})
LXVII	1747 (C=O); 1626 (C=N); 1604, 1587, 1510, 1478, 1433, 1396, 1360 (Ar); 1282, 1263, 1216, 1121, 1039, 970 (C-O); 900, 885, 870, 860, 835, 820, 796, 785, 740, 725 (CH _{Ar})
LXVIII	1765 (C=O); 1621 (C=N); 1604, 1596, 1585, 1517, 1506, 1476, 1441, 1395, 1369 (Ar); 1249, 1262, 1222, 1201, 1173, 1126, 1105, 1057, 1042, 972 (C-O); 870, 860, 838, 813, 775, 760, 740, 726 (CH _{Ar})
LXIX	1758 (C=O); 1625 (C=N); 1604, 1589, 1510, 1478, 1447, 1429, 1396, 1369 (Ar); 1257, 1221, 1200, 1170, 1124, 1103, 1052, 1044, 1031, 998, 978 (C-O); 899, 870, 860, 841, 810, 777, 740, 720 (CH _{Ar})
LXX	1731 (C=O); 1623 (C=N); 1600, 1586, 1510, 1450, 1432, 1390, 1370 (Ar); 1265, 1215, 1194, 1165, 1121, 1081, 1062, 1043, 1024 (C-O); 910, 895, 876, 835, 790, 706 (CH _{Ar})
LXXI	1732 (C=O); 1624 (C=N); 1611, 1587, 1509, 1431, 1378 (Ar); 1271, 1264, 1213, 1197, 1178, 1164, 1122, 1070, 1042, 1019 (C-O); 905, 870, 836, 796, 746, 720 (CH _{Ar}). Рнс. 53.
LXXII	1750 (C=O); 1626 (C=N); 1600, 1588, 1507, 1478, 1433, 1378 (Ar); 1526, 1351 (NO ₂); 1291, 1280, 1255, 1214, 1190, 1163, 1123, 1100, 1059, 1030 (C-O); 910, 870, 837, 820, 811, 790, 770, 730, 717, 704 (CH _{Ar})
LXXIII	3064 (CH _{Kap6}); 2609 (BH); 1769 (C=O); 1626 (C=N); 1602, 1589, 1509, 1434 (Ar); 1275, 1252, 1217, 1193, 1165, 1120, 1103, 1055, 1040, 994 (C-O); 910, 876, 860, 834, 820, 805, 740, 710 (CH _{Ar})
LXXIV	1621 (C=N); 1606, 1591, 1507, 1450, 1380 (Ar); 1274, 1264, 1240, 1222, 1167, 1105, 1039 (C-O); 934, 870, 837, 820, 805, 770, 730, 720 (CH _{Ar})
LXXV	1645 (C=N); 1606, 1519, 1505, 1453, 1399 (Ar); 1336, 1285, 1272, 1247, 1203, 1172, 1130, 1115 (C-O); 875, 865, 830, 819, 790, 760, 740 (CH _{Ar})
LXXVI	1622 (C=N); 1594, 1578, 1514, 1450, 1437, 1394 (Ar); 1277, 1243, 1212,

	1172, 1140, 1099, 1069, 1029, 1012, 972 (C-O); 865, 840, 820, 800, 745, 730, 718 (CH _{Ar})
LXXVII	1621 (C=N); 1597, 1577, 1513, 1452, 1436, 1383 (Ar); 1276, 1243, 1213, 1169, 1138, 1100, 1180, 1023 (C-O); 900, 875, 839, 820, 809, 785, 731, 694 (CH _{Ar})
LXXX	1625, 1611 (C=N); 1596, 1585, 1572, 1507, 1461, 1440, 1370 (Ar); 1279, 1237, 1208, 1171, 947 (C-O); 831, 815, 762, 725, 690, 683 (CH _{Ar})
LXXXI	1625, 1617 (C=N); 1600, 1585, 1560, 1512, 1444, 1370 (Ar); 1274, 1239, 1167, 945 (C-O); 837, 809, 840, 820, 680, 660 (CH _{Ar})
LXXXIII	1732 (C=O); 1641 (C=N); 1601, 1585, 1514, 1444, 1389, 1354 (Ar); 1232, 1160, 1082, 988 (C-O); 931, 844, 834, 821, 780, 739 (CH _{Ar})
LXXXVI	1765 (C=O); 1625 (C=N); 1600, 1685, 1512, 1464, 1416, 1367 (Ar); 1319, 1273, 1259, 1213, 1150, 1117, 1029, 960 (C-O); 876, 860, 842, 820, 787, 740, 730, 685 (CH _{Ar})
LXXXVII	1764 (C=O); 1624 (C=N); 1608, 1582, 1509, 1442, 1432, 1390, 1380 (Ar); 1306, 1280, 1235, 1219, 1201, 1166, 1117, 1039, 980 (C-O); 920, 908, 860, 842, 810, 800, 790, 740, 724, 675 (CH _{Ar})
LXXXIX	2614 (BH); 1764 (C=O); 1625 (C=N); 1604, 1589, 1509, 1442, 1370 (Ar); 1240, 1193, 1162, 1101, 1007, 990 (C-O); 833, 786, 740, 730, 707 (CH _{Ar})
XCI	2617 (BH); 1760 (C=O); 1616 (C=N); 1588, 1515, 1442, 1370 (Ar); 1280, 1245, 1225, 1195, 1131, 1102, 1025 (C-O); 838, 808, 760, 740, 727 (CH _{Ar})
XCIV	2620 (BH); 1751 (C=O); 1627 (C=N); 1603, 1587, 1508, 1464, 1416, 1365 (Ar); 1280, 1262, 1240, 1220, 1197, 1160, 1149, 1119, 1105, 1030, 1008 (C-O); 880, 850, 835, 815, 796, 740, 730, 720 (CH _{Ar})
XCV	2616 (BH); 1773 (C=O); 1627 (C=N); 1603, 1590, 1509, 1446, 1434, 1390 (Ar); 1293, 1263, 1239, 1194, 1165, 1121, 1105, 1039, 1005 (C-O); 908, 880, 865, 832, 820, 800, 730, 720 (CH _{Ar})

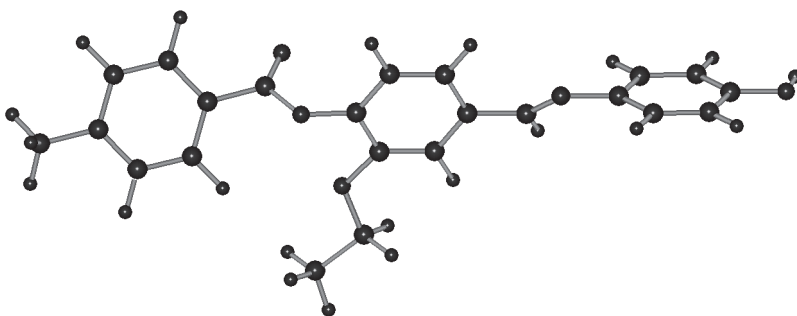
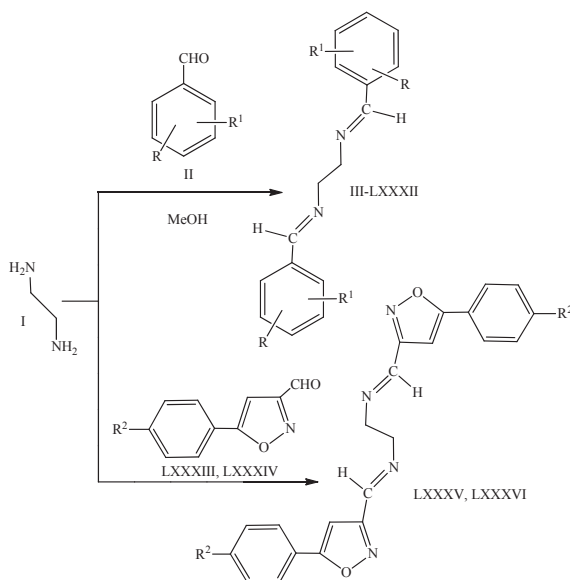


Рис. 53. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (LXXI),
теплота образования $H_f = -70.9$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.0$ Дб.

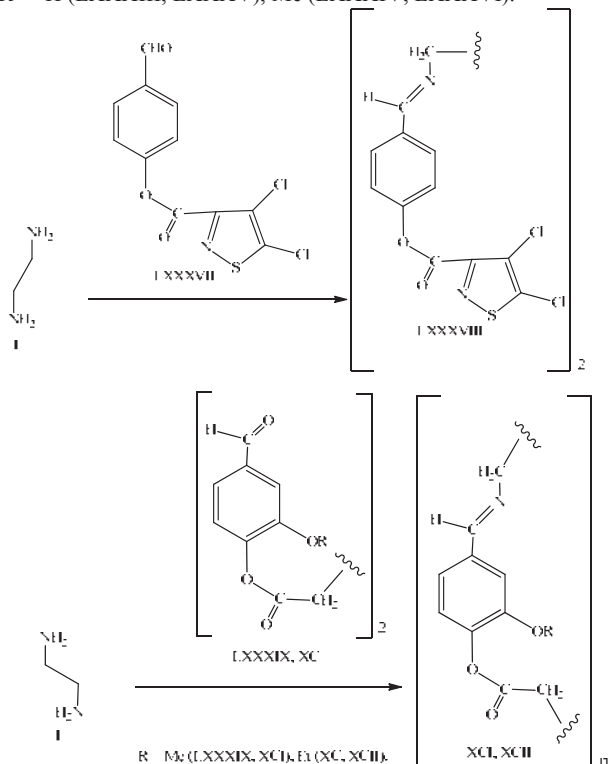
7.11. Диазометины – производные этилендиамина, содержащие эфирные и сложноэфирные группы

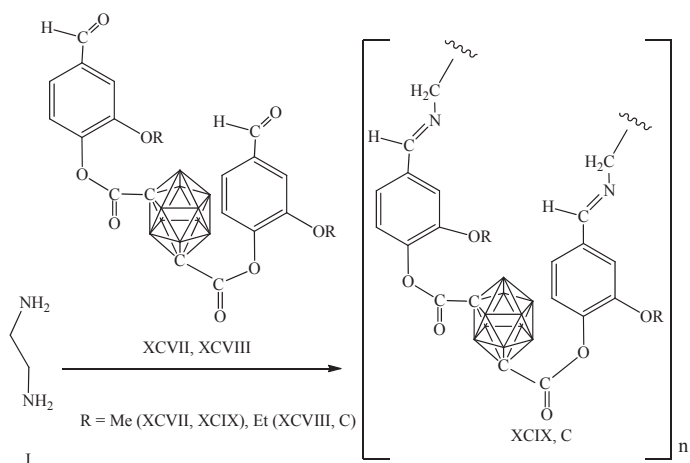
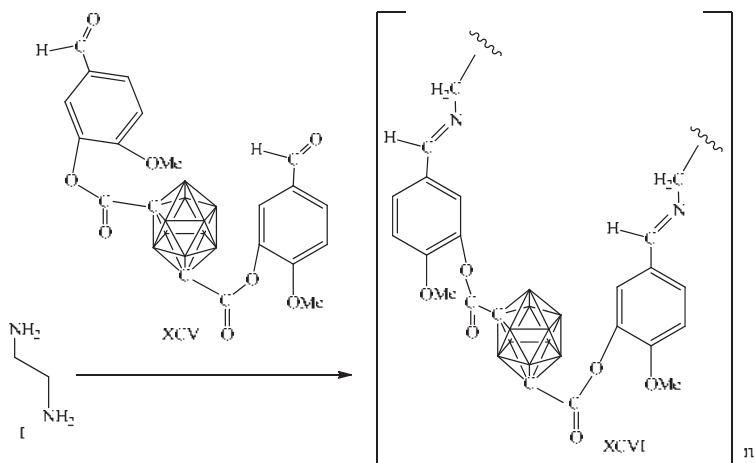
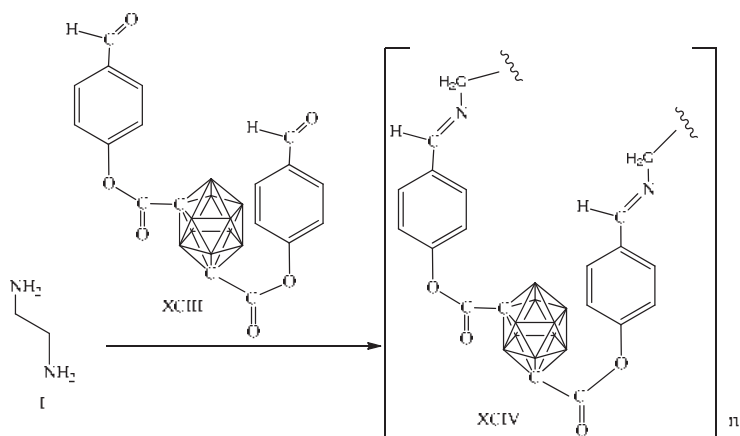
Этилендиамин (1,2-диаминоэтан) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (I) – молекулярный вес 60.1, представляет собой бесцветную жидкость с аммиачным запахом, т. пл. 8.5°C , т. кип. 117.0°C , 62.5° при 100 мм рт. ст., d_4^{20} 0.8977, n_D^{20} 1.45677. Этилендиамин (I) образует азеотропные смеси с водой: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т. пл. 11°C , т. кип. 118.5°C (760 мм рт. ст.). Этилендиамин (I) токсичен – предельно допустимая концентрация его паров в воздухе составляет 0.001 мг/л.

Соли этилендиамина (I) и жирных кислот используются в текстильной промышленности как смягчающие агенты, тартрат (I) обладает пьезоэлектрическими свойствами. Моноамиды (I) могут быть превращены в 2-алкилимидазолины, обладающие фунгицидными свойствами. Реакция (I) с хлоруксусной кислотой приводит к этилендиаминтетрауксусной кислоте, натриевая соль которой применяется в аналитической химии. С мочевиной (I) образует этиленмочевину, с сероуглеродом – этилентиомочевину и этиленбисдитиокарбаминовую кислоту, соли которой являются фунгицидами. Этилендиамин (I) применяется в производстве красителей, эмульгаторов, стабилизаторов латексов, пластификаторов, как отвердитель эпоксидных смол и при получении лекарственных препаратов (*супрастин*, *ранитидин*) [5].



R = H, 2-R¹ = OH (III), OEt (IV), O*Bu-H* (V), OCH₂C₆H₅ (VI), 4-R¹ = OH (VII), OMe (VIII), O*Bu-H* (IX), O(CH₂)₁₄Me (X), OC₆H₁₁-*цикло* (XI), OCH₂C₆H₅ (XII), CO₂H (XIII); 3-R = OMe, 2-R¹ = OH (XIV), O*Bu-H* (XV), OCH₂C₆H₅ (XVI); 2-R = 4-R¹ = OH (XVII), OEt (XVIII), O*Bu-H* (XIX), OCH₂C₆H₅ (XX); 4-R = OMe, 3-R¹ = OH (XXI), OEt (XXII), O*Bu-H* (XXIII), OCH₂C₆H₅ (XXIV); 3-R = OMe, 4-R¹ = OH (XXV), OMe (XXVI), OEt (XXVII), OCHMe₂ (XXVIII), O*Bu-H* (XXIX), OCH₂CHMe₂ (XXX), O(CH₂)₂CHMe₂ (XXXI), O(CH₂)₅Me (XXXII), O(CH₂)₇Me (XXXIII), O(CH₂)₁₄Me (XXXIV), OCH₂C≡CH (XXXV), OC₆H₁₁-*цикло* (XXXVI), OC₇H₁₃-*цикло* (XXXVII), OCH₂C₆H₅ (XXXVIII), OC(O)Me (XXXIX), OC(O)Et (XL), OC(O)Pr-*H* (XLI), OC(O)CHMe₂ (XLII), OC(O)CH₂CHMe₂ (XLIII), OC(O)CMe₃ (XLIV), OC(O)(CH₂)₈Me (XLV), OC(O)(CH₂)₁₁Me (XLVI), OC(O)(CH₂)₁₆Me (XLVII), OC(O)OMe (XLVIII), OC(O)OEt (XLIX), OC(O)C₆H₅ (L), OC(O)C₆H₄Cl-2 (LI), OC(O)C₆H₄(NO₂)-3 (LII), OC(O)C₆H₄(NO₂)-4 (LIII), OC(O)CB₁₀H₁₀CH-*M* (LIV); 3-R = OEt, 4-R¹ = OH (LV), OEt (LVI), OCHMe₂ (LVII), O*Bu-H* (LVIII), OCH₂CHMe₂ (LIX), O(CH₂)₂CHMe₂ (LX), O(CH₂)₅Me (LXI), O(CH₂)₇Me (LXII), O(CH₂)₁₄Me (LXIII), OC₆H₁₁-*цикло* (LXIV), OC₇H₁₃-*цикло* (LXV), OCH₂C₆H₅ (LXVI), OC(O)Me (LXVII), OC(O)Et (LXVIII), OC(O)Pr-*H* (LXIX), OC(O)CHMe₂ (LXX), OC(O)CH₂CHMe₂ (LXXI), OC(O)CMe₃ (LXXII), OC(O)OMe (LXXIII), OC(O)OEt (LXXIV), OC(O)C₆H₅ (LXXV), OC(O)C₆H₄Me-4 (LXXVI), OC(O)C₆H₄(NO₂)-3 (LXXVII), OC(O)CB₁₀H₁₀CH-*M* (LXXVIII); 3-R + 4-R¹ = OCH₂O (LXXIX); 3-R = 4-R¹ = OH (LXXX), O*Bu-H* (LXXXI), OCH₂C₆H₅ (LXXXII); R² = H (LXXXIII, LXXXV), Me (LXXXIV, LXXXVI).





В настоящей главе описан метод получения функционально замещенных ароматических (*E*)-дiazометинoв (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C) – производных этилендиаминa (I) и функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (II) [166, 168, 169, 478, 486] и альдегидов (LXXXIII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXIX, XC, XCIII, XCV, XCVII, XCVIII). Ряд азометинoв имеют олигомерное строение (XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C).

Функционально замещенные (*E*)-дiazометинoы (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C) получали по стандартной методике – кипячением смеси (1 : 2) этилендиаминa (I) и соответствующего бензальдегида ванилинового ряда (II) или альдегидов (LXXXIII, LXXXIV, LXXXVII) в абсолютном бензоле в течение 30 мин. Азометинoы олигомерного строения (XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C) получали кипячением смеси (1 : 1) этилендиаминa (I) и соответствующего диальдегида (LXXXIX, XC, XCIII, XCV, XCVII, XCVIII). Целевые (*E*)-дiazометинoы были получены с выходом 75-90%.

Функционально замещенные (*E*)-дiazометинoы (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C) представляют собой бесцветные или ярко-окрашенные кристаллические соединения или стекловидные аморфные вещества, они имеют четкие и довольно высокие температуры плавления. Данные определения их элементного анализа и молекулярной массы представлены в **Таблице 51**. Строение соединений (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C) также было подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Чистота полученных соединений (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C), согласно данных ПМР спектроскопии, составляла 97±1%. Соединениям (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C) приписана (*E*)-конфигурация на основании сравнения их ПМР спектров со спектрами родственных (*E*)-азометинoв [168, 169] и данных работы [431]. В ИК спектрах функционально замещенных (*E*)-дiazометинoв (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C) присутствовали соответствующие характеристические полосы поглощения, подтверждающие их строение (**Таблица 52**) [168, 169, 234, 235]. В ПМР спектрах функционально замещенных (*E*)-дiazометинoв (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C), записанных в 5%-ных растворах в дейтерохлороформе или дейтеродиметилсульфоксиде, присутствовали

следующие сигналы протонов (δ , м. д.), подтверждающие их строение [18, 19, 235, 480]: сигналы групп (2MeO) проявлялись в виде синглетов в диапазоне 3.78-3.92 (6H); сигналы протонов группы (2EtO) проявляются в виде триплета в интервале 0.90-1.30 м.д. (6H, 2Me) и квартета при 3.80-4.20 м.д. (4H, 2CH₂); 2(HC=N) – 8.20-8.50 с (2H), что указывает на их (*E*)-конфигурацию [431]; ароматические протоны – 6.60-8.20 м.д. Характеристический сигнал N(CH₂)₂N группы проявлялся в виде синглета в области 3.90-3.98 м.д. (4H, 2CH₂).

Функционально замещенные (*E*)-дiazометины (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C). Раствор 5 ммоль этилендиамина (I) и 10 ммоль соответствующего бензальдегида ванилинового ряда (II) или альдегида (LXXXIII, LXXXIV, LXXXVII) в 30 мл абсолютного бензола кипятили 30 мин. Азометины олигомерного строения (XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C) получали кипячением смеси 5 ммоль этилендиамина (I) и 5 ммоль диальдегида (LXXXIX, XC, XCIII, XCV, XCVII, XCVIII). Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 0-5°C. Образовавшиеся азометины, после добавления 30 мл гексана, отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывали небольшим количеством (2-5 мл) гексана и сушили на воздухе.

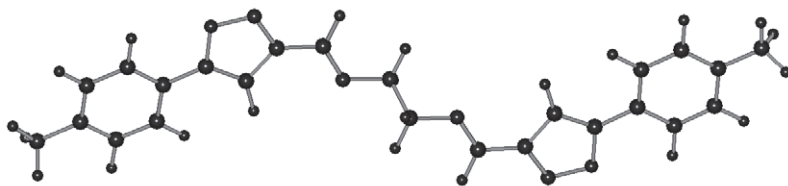


Рис. 54. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (LXXXVI),
теплота образования $H_f = 140.3$ кКал/моль; дипольный момент $D = 0.1$ Дб.

Таблица 51.

Свойства соединений (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCI, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			
			C	H	N	Элемент
III	85	123-124	71.96	6.24	10.07	—
IV	78	масло	74.38	7.55	8.29	—
V	75	масло	76.10	8.31	7.04	—
VI	79	133-134	80.68	6.39	6.00	—
VII	90	228-229	71.93	6.12	10.20	—
VIII	89	108-109	73.18	6.96	9.12	—
IX	85	91-92	75.61	8.57	7.10	—
X	83	93-94	80.56	11.28	3.84	—
XI	85	118-119	78.12	8.44	6.16	—
XII	88	153-154	80.56	6.07	6.12	—
XIII	90	250-251	66.90	5.11	8.32	—
XIV	80	165-166	66.21	6.24	8.20	—
XV	81	стекло	71.03	8.32	6.07	—
XVI	79	103-104	78.37	6.45	5.28	—
XVII	81	>300	64.25	5.49	8.98	—
XVIII	82	127-128	70.13	7.95	6.46	—
XIX	84	74-74	73.51	9.38	5.30	—
XX	87	83-84	80.32	6.31	3.92	—
XXI	88	214-215	65.93	6.30	8.19	—
XXII	79	142-143	69.09	7.43	6.90	—
XXIII	82	102-103	71.14	8.16	6.08	—
XXIV	89	166-167	78.37	6.68	5.35	—
XXV	90	238-239	65.98	6.29	8.24	—
XXVI	87	158-159	67.86	6.95	7.59	—
XXVII	81	174-175	69.14	7.56	7.03	—
XXVIII	80	102-103	70.17	7.94	6.46	—
XXIX	90	94-95	71.15	8.39	6.04	—
XXX	85	89-90	71.09	8.30	5.97	—
XXXI	88	83-84	72.13	8.69	5.71	—
XXXII	85	85-86	72.87	9.04	5.38	—
XXXIII	85	73-74	74.20	9.31	4.88	—
XXXIV	80	82-83	77.21	10.97	3.46	—
XXXV	90	108-109	71.59	6.13	6.68	—
XXXVI	86	96-97	73.56	8.32	5.31	—
XXXVII	84	масло	74.08	8.65	4.98	—
XXXVIII	90	141-142	78.27	6.50	5.41	—
XXXIX	88	108-109	64.31	5.79	6.50	—
XL	88	121-122	65.83	6.49	6.12	—
XLI	82	65-66	66.92	7.00	5.73	—
XLII	83	103-104	66.60	6.98	5.66	—
XLIII	84	56-57	68.11	7.40	5.60	—
XLIV	87	161-162	67.90	7.38	5.61	—

XLV	88	79-80	71.94	8.95	4.22	—
XLVI	81	76-77	73.72	9.59	3.54	—
XLVII	83	62-63	75.74	10.53	2.90	—
XLVIII	80	масло	59.80	5.56	5.99	—
XLIX	89	138-139	61.28	6.04	5.71	—
L	88	133-134	71.90	5.39	4.85	—
LI	85	масло	63.78	4.52	4.27	Cl, 11.38
LII	86	170-171	61.76	4.03	8.52	—
LIII	86	214-215	61.70	4.31	8.55	—
LIV	88	197-198	43.56	6.24	3.87	B, 31.85
LV	87	112-113	67.78	6.93	7.50	—
LVI	88	137-138	70.08	7.97	6.44	—
LVII	81	57-58	71.17	8.21	6.10	—
LVIII	85	88-89	72.06	8.72	5.60	—
LIX	84	масло	71.97	8.69	5.78	—
LX	85	80-81	72.89	8.90	5.41	—
LXI	88	69-70	73.63	9.35	4.99	—
LXII	85	78-79	74.60	9.84	4.56	—
LXIII	82	81-82	77.51	11.11	3.35	—
LXIV	90	72-73	73.97	8.60	4.93	—
LXV	88	масло	74.42	8.82	5.10	—
LXVI	89	86-87	76.38	6.89	4.87	—
LXVII	84	85-86	65.92	6.59	6.08	—
LXVIII	81	107-108	66.95	7.02	5.67	—
LXIX	84	65-66	68.02	7.55	5.19	—
LXX	85	118-119	67.95	7.39	5.48	—
LXXI	88	117-118	73.37	8.03	5.41	—
LXXII	85	127-128	73.50	8.24	5.27	—
LXXIII	89	масло	61.25	6.18	5.58	—
LXXIV	80	58-59	62.71	6.50	5.38	—
LXXV	90	146-147	72.73	5.66	4.80	—
LXXVI	88	177-178	73.29	6.13	4.55	—
LXXVII	80	74-75	62.57	4.79	8.32	—
LXXVIII	82	185-186	45.02	6.51	3.88	B, 30.56
LXXIX	84	182-183	66.90	5.11	8.34	—
LXXX	82	71-72	64.17	5.45	9.07	—
LXXXI	85	77-78	73.62	9.41	5.05	—
LXXXII	83	153-154	80.28	6.25	3.97	—
LXXXV	84	173-174	71.68	5.11	14.81	—
LXXXVI	87	182-183	72.62	5.50	13.84	—
LXXXVIII	80	72-73	46.15	2.39	8.45	Cl, 22.31; S, 9.88
XCI	80	214-215	64.77	5.64	6.48	—
XCII	79	117-118	66.03	6.08	6.08	—
XCIV	85	77-78	52.16	5.43	5.86	B, 22.88
XCVI	88	76-77	50.79	5.54	5.10	B, 20.19
XCIX	79	67-68	50.61	5.43	5.06	B, 20.28
C	82	68-69	52.48	6.06	4.85	B, 19.23

Продолжение таблицы 51.

№	Формула	Вычислено, %				М	
		С	Н	Н	Элемент	[M ⁺]	вычислено
III	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	71.62	6.01	10.44	—	268	268.31
IV	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	74.04	7.46	8.64	—	324	324.42
V	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂	75.75	8.48	7.36	—	380	380.52
VI	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₂	80.33	6.29	6.25	—	448	448.56
VII	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	71.62	6.01	10.44	—	268	268.31
VIII	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂	72.95	6.80	9.45	—	296	296.36
IX	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂	75.75	8.48	7.36	—	380	380.52
X	C ₄₆ H ₇₆ N ₂ O ₂	80.17	11.12	4.07	—	689	689.11
XI	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₂	77.74	8.39	6.48	—	432	432.60
XII	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₂	80.33	6.29	6.25	—	448	448.56
XIII	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄	66.66	4.97	8.64	—	—	324.33
XIV	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	65.84	6.14	8.53	—	328	328.36
XV	C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₄	70.88	8.24	6.36	—	440	440.58
XVI	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₄	78.02	6.55	5.69	—	492	492.61
XVII	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	63.99	5.37	9.33	—	300	300.31
XVIII	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₄	69.88	7.82	6.79	—	412	412.52
XIX	C ₃₂ H ₄₈ N ₂ O ₄	73.25	9.22	5.34	—	524	524.73
XX	C ₄₄ H ₄₀ N ₂ O ₄	79.97	6.10	4.24	—	660	660.80
XXI	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	65.84	6.14	8.53	—	328	328.36
XXII	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄	68.73	7.34	7.29	—	384	384.47
XXIII	C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₄	70.88	8.24	6.36	—	440	440.58
XXIV	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₄	78.02	6.55	5.69	—	492	492.61
XXV	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	65.84	6.14	8.53	—	328	328.36
XXVI	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄	67.40	6.79	7.86	—	356	356.42
XXVII	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄	68.73	7.34	7.29	—	384	384.47
XXVIII	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₄	69.88	7.82	6.79	—	412	412.52
XXIX	C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₄	70.88	8.24	6.36	—	440	440.58
XXX	C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₄	70.88	8.24	6.36	—	440	440.58
XXXI	C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₄	71.76	8.60	5.98	—	468	468.63
XXXII	C ₃₀ H ₄₄ N ₂ O ₄	72.55	8.93	5.64	—	496	496.68
XXXIII	C ₃₄ H ₅₂ N ₂ O ₄	73.87	9.48	5.07	—	552	552.79
XXXIV	C ₄₈ H ₈₀ N ₂ O ₄	76.95	10.76	3.74	—	748	749.16
XXXV	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₄	71.27	5.98	6.93	—	404	404.46
XXXVI	C ₃₀ H ₄₀ N ₂ O ₄	73.14	8.18	5.69	—	492	492.65
XXXVII	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₄	73.81	8.52	5.38	—	520	520.70
XXXVIII	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₄	78.02	6.55	5.69	—	492	492.61
XXXIX	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₆	64.07	5.87	6.79	—	412	412.44
XL	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₆	65.44	6.41	6.36	—	440	440.49
XLI	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O ₆	66.65	6.88	5.98	—	468	468.54
XLII	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O ₆	66.65	6.88	5.98	—	468	468.54
XLIII	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₆	67.72	7.31	5.64	—	496	496.60
XLIV	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₆	67.72	7.31	5.64	—	496	496.60
XLV	C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₆	71.67	8.86	4.40	—	636	636.86
XLVI	C ₄₄ H ₆₈ N ₂ O ₆	73.29	9.51	3.89	—	720	721.02
XLVII	C ₅₄ H ₈₈ N ₂ O ₆	75.30	10.30	3.25	—	860	861.29

XLVIII	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	59.45	5.44	6.30	—	444	444.43
XLIX	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₈	61.01	5.97	5.93	—	472	472.49
L	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ O ₆	71.63	5.26	5.22	—	536	536.57
LI	C ₃₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₆	63.48	4.33	4.63	Cl, 11.71	604	605.46
LII	C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₁₀	61.34	4.18	8.94	—	—	626.57
LIH	C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₁₀	61.34	4.18	8.94	—	—	626.57
LIV	C ₂₄ H ₄₀ B ₂₀ N ₂ O ₆	43.10	6.03	4.19	B, 32.33	—	668.80
LV	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄	67.40	6.79	7.86	—	356	356.42
LVI	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₄	69.88	7.82	6.79	—	412	412.52
LVII	C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₄	70.88	8.24	6.36	—	440	440.58
LVIII	C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₄	71.76	8.60	5.98	—	468	468.63
LIX	C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₄	71.76	8.60	5.98	—	468	468.63
LX	C ₃₀ H ₄₄ N ₂ O ₄	72.55	8.93	5.64	—	496	496.68
LXI	C ₃₂ H ₄₈ N ₂ O ₄	73.25	9.22	5.34	—	524	524.73
LXII	C ₃₆ H ₅₆ N ₂ O ₄	74.44	9.72	4.82	—	580	580.84
LXIII	C ₅₀ H ₈₄ N ₂ O ₄	77.27	10.89	3.60	—	776	777.21
LXIV	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₄	73.81	8.52	5.38	—	520	520.70
LXV	C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₄	74.42	8.82	5.10	—	548	548.76
LXVI	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₄	76.09	6.76	5.22	—	536	536.66
LXVII	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₆	65.44	6.41	6.36	—	440	440.49
LXVIII	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O ₆	66.65	6.88	5.98	—	468	468.54
LXIX	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₆	67.72	7.31	5.64	—	496	496.60
LXX	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₆	67.72	7.31	5.64	—	496	496.60
LXXI	C ₃₀ H ₄₀ N ₂ O ₄	73.14	8.18	5.69	—	492	492.65
LXXII	C ₃₀ H ₄₀ N ₂ O ₄	73.14	8.18	5.69	—	492	492.65
LXXIII	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₈	61.01	5.97	5.93	—	472	472.49
LXXIV	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O ₈	62.39	6.44	5.60	—	500	500.54
LXXV	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ O ₆	72.32	5.71	4.96	—	564	564.63
LXXVI	C ₃₆ H ₃₆ N ₂ O ₆	72.95	6.12	4.73	—	592	592.68
LXXVII	C ₃₄ H ₃₀ N ₄ O ₁₀	62.38	4.62	8.56	—	654	654.62
LXXVIII	C ₂₆ H ₄₄ B ₂₀ N ₂ O ₆	44.81	6.36	4.02	B, 31.03	—	696.86
LXXIX	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄	66.66	4.97	8.64	—	324	324.33
LXXX	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	63.99	5.37	9.33	—	300	300.31
LXXXI	C ₃₂ H ₄₈ N ₂ O ₄	73.25	9.22	5.34	—	524	524.73
LXXXII	C ₄₄ H ₄₀ N ₂ O ₄	79.97	6.10	4.24	—	660	660.80
LXXXV	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₂	71.34	4.90	15.13	—	370	370.40
LXXXVI	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₂	72.34	5.57	14.06	—	398	398.46
LXXXVIII	C ₂₄ H ₁₄ Cl ₄ N ₄ O ₄ S ₂	45.88	2.25	8.92	Cl, 22.57; S, 10.21	—	628.33
XCI	(C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₆) _n	64.38	5.40	6.83	—	—	n = 1, 410.42
XCII	(C ₂₄ H ₂₆ N ₂ O ₆) _n	65.74	5.98	6.39	—	—	n = 1, 438.47
XCIV	(C ₂₀ H ₂₄ B ₁₀ N ₂ O ₄) _n	51.71	5.21	6.03	B, 23.27	—	n = 1, 464.53
XCVI	(C ₂₂ H ₂₈ B ₁₀ N ₂ O ₆) _n	50.37	5.38	5.34	B, 20.61	—	n = 1, 524.58
XCIX	(C ₂₂ H ₂₈ B ₁₀ N ₂ O ₆) _n	50.37	5.38	5.34	B, 20.61	—	n = 1, 524.58
C	(C ₂₄ H ₃₂ B ₁₀ N ₂ O ₆) _n	52.16	5.84	5.07	B, 19.56	—	n = 1, 552.63

Таблица 52.

Данные ИК спектров соединений (III-LXXXII, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII, XCІ, XCII, XCIV, XCVI, XCIX, C).

№	ИК спектр, ν , см ⁻¹
III	1636 (C=N); 1610, 1577, 1498, 1460, 1418 (Ar); 1284, 1199, 1150, 1042, 1021 (C-O); 900, 858, 770, 760, 750, 742, 640 (CH _{Ar})
IV	1637 (C=N); 1599, 1581, 1488, 1455, 1390, 1373 (Ar); 1296, 1287, 1246, 1160, 1118, 1044 (C-O); 925, 860, 793, 754, 640 (CH _{Ar})
V	1634 (C=N); 1600, 1581, 1488, 1456, 1400, 1372 (Ar); 1292, 1285, 1246, 1159, 1120, 1109, 1075, 1043, 1026, 1009, 970 (C-O); 754 (CH _{Ar})
VI	1633 (C=N); 1598, 1580, 1500, 1488, 1451, 1380, 1369 (Ar); 1298, 1283, 1243, 1200, 1162, 1110, 1040, 1022, 970 (C-O); 761, 735, 695 (CH _{Ar})
VII	1638 (C=N); 1606, 1586, 1516, 1458, 1391 (Ar); 1288, 1260, 1240, 1182, 1162, 1106, 1025, 983 (C-O); 827 (CH _{Ar})
VIII	1641 (C=N); 1605, 1578, 1511, 1462, 1449, 1380 (Ar); 1312, 1300, 1282, 1251, 1230, 1187, 1166, 1151, 1108, 1021, 978 (C-O); 870, 833, 770 (CH _{Ar})
IX	1638 (C=N); 1604, 1575, 1511, 1473, 1465, 1421, 1395, 1377 (Ar); 1310, 1300, 1246, 1198, 1168, 1130, 1109, 1060, 1040, 1023, 1004, 977 (C-O); 905, 870, 838, 802, 740 (CH _{Ar})
X	1645 (C=N); 1609, 1581, 1514, 1472, 1463, 1454, 1390, 1370 (Ar); 1307, 1255, 1173, 1110, 1049, 1033, 1022 (C-O); 870, 839, 820, 810, 730, 718 (CH _{Ar})
XI	1642 (C=N); 1605, 1575, 1509, 1453, 1422, 1371 (Ar); 1306, 1240, 1172, 1108, 1049, 1021, 970 (C-O); 840, 830, 825 (CH _{Ar})
XII	1639 (C=N); 1606, 1578, 1512, 1451, 1430, 1388 (Ar); 1315, 1306, 1251, 1168, 1010, 1041, 1030, 1020, 970 (C-O); 892, 880, 827, 810, 732, 693 (CH _{Ar})
XIII	1688 (C=O); 1643 (C=N); 1610, 1571, 1520, 1470, 1427, 1369 (Ar); 1319, 1292, 1280, 1220, 1018, 965 (C-O); 865, 850, 810, 780, 770, 690, 675 (CH _{Ar})
XIV	1633 (C=N); 1580, 1468, 1439, 1410 (Ar); 1249, 1189, 1170, 1133, 1081, 1055, 1045, 1010, 985, 962 (C-O); 880, 836, 792, 782, 740, 730 (CH _{Ar})
XV	1639 (C=N); 1581, 1478, 1458, 1441, 1364 (Ar); 1306, 1268, 1213, 1183, 1168, 1081, 1023, 997, 970, 955 (C-O); 870, 840, 787, 760, 747 (CH _{Ar})
XVI	1643 (C=N); 1581, 1490, 1477, 1455, 1436, 1360 (Ar); 1307, 1268, 1240, 1216, 1183, 1075, 1017, 980 (C-O); 830, 855, 785, 765, 750, 733, 692 (CH _{Ar})
XVII	1639 (C=N); 1582, 1550, 1503, 1475, 1418, 1356 (Ar); 1285, 1234, 1211, 1180, 1166, 1112, 1020, 1002, 976 (C-O); 898, 835, 802, 785, 749, 670 (CH _{Ar})
XVIII	1634 (C=N); 1610, 1576, 1504, 1475, 1434, 1392, 1377 (Ar); 1308, 1291, 1267, 1185, 1124, 1113, 1040, 1017, 990, 980 (C-O); 920, 880, 817, 800 (CH _{Ar})
XIX	1637 (C=N); 1608, 1576, 1502, 1467, 1433, 1385, 1375 (Ar); 1308, 1292, 1280, 1262, 1185, 1120, 1064, 1040, 1028, 1018, 993, 976 (C-O); 910, 870, 835, 814, 805, 765, 740 (CH _{Ar})
XX	1637 (C=N); 1603, 1580, 1502, 1480, 1454, 1428, 1382 (Ar); 1304, 1287, 1265, 1219, 1171, 1119, 1080, 1040, 1026, 970 (C-O); 920, 840, 827, 810, 737, 695, 676 (CH _{Ar})
XXI	1640 (C=N); 1613, 1585, 1513, 1470, 1450, 1447 (Ar); 1342, 1298, 1274, 1246, 1217, 1153, 1131, 1017, 981, 964 (C-O); 870, 815, 809, 760 (CH _{Ar})
XXII	1642 (C=N); 1601, 1585, 1510, 1475, 1461, 1441, 1433, 1390, 1380 (Ar); 1263, 1235, 1201, 1168, 1138, 1142, 1021, 999, 967 (C-O); 899, 865, 840, 814, 805, 780, 762 (CH _{Ar})
XXIII	1640 (C=N); 1599, 1584, 1512, 1459, 1434, 1385 (Ar); 1265, 1238, 1201, 1168, 1137, 1065, 1024, 1005, 970 (C-O); 872, 810, 803, 779, 760, 730 (CH _{Ar})
XXIV	1643 (C=N); 1597, 1583, 1516, 1469, 1457, 1445, 1420, 1388, 1365 (Ar);

	1329, 1263, 1240, 1221, 1207, 1165, 1120, 1030, 1010, 1004, 969 (C-O); 920, 855, 811, 790, 765, 750, 699, 630, 620, 599 (CH _{Ar})
XXV	1631 (C=N); 1603, 1580, 1517, 1466, 1429, 1389 (Ar); 1340, 1290, 1252, 1200, 1162, 1119, 1028, 984 (C-O); 883, 820, 750, 720, 620 (CH _{Ar})
XXVI	1638 (C=N); 1599, 1583, 1512, 1458, 1440, 1420, 1381 (Ar); 1335, 1263, 1238, 1193, 1158, 1135, 1022, 967 (C-O); 873, 811, 803, 780, 749, 625, 618 (CH _{Ar})
XXVII	1639 (C=N); 1598, 1583, 1510, 1481, 1465, 1419, 1391, 1379 (Ar); 1340, 1261, 1236, 1201, 1190, 1165, 1139, 1107, 1033, 1020, 970 (C-O); 919, 877, 800, 784, 750, 640, 619, 580 (CH _{Ar})
XXVIII	1639 (C=N); 1592, 1581, 1509, 1467, 1455, 1420, 1384, 1370 (Ar); 1335, 1265, 1232, 1199, 1163, 1138, 1107, 1034, 1012, 947 (C-O); 873, 860, 814, 808, 765, 752, 740, 640, 620, 575 (CH _{Ar})
XXIX	1645 (C=N); 1600, 1585, 1518, 1464, 1450, 1420, 1390, 1360 (Ar); 1328, 1270, 1236, 1200, 1171, 1125, 1067, 1035, 1024, 964 (C-O); 870, 849, 800, 790, 780, 635, 617, 600 (CH _{Ar})
XXX	1645 (C=N); 1598, 1584, 1513, 1469, 1460, 1418, 1398, 1380, 1366 (Ar); 1330, 1269, 1235, 1202, 1186, 1159, 1138, 1019, 970 (C-O); 864, 855, 805, 745, 635, 619 (CH _{Ar})
XXXI	1648, 1640 (C=N); 1598, 1585, 1514, 1466, 1422, 1395, 1380 (Ar); 1335, 1269, 1233, 1205, 1160, 1140, 1060, 1030, 973 (C-O); 925, 870, 830, 804, 790, 752, 645, 619, 585 (CH _{Ar})
XXXII	1644 (C=N); 1603, 1585, 1509, 1465, 1421, 1395, 1376 (Ar); 1330, 1264, 1227, 1206, 1163, 1140, 1130, 1060, 1026, 987, 970 (C-O); 910, 890, 868, 830, 794, 745, 730, 640, 626, 585 (CH _{Ar})
XXXIII	1644 (C=N); 1603, 1584, 1510, 1469, 1421, 1393, 1376 (Ar); 1335, 1264, 1230, 1206, 1162, 1136, 1041, 1028, 998 (C-O); 870, 810, 799, 791, 755, 745, 730, 635, 620, 585 (CH _{Ar})
XXXIV	2918, 1850 (CH _{Alk}); 1647 (C=N); 1600, 1586, 1515, 1468, 1420, 1390, 1377 (Ar); 1335, 1268, 1234, 1200, 1170, 1139, 1127, 1070, 1030 (C-O); 870, 855, 830, 815, 785, 740, 725 (CH _{Ar})
XXXV	2110 (C≡C); 1635 (C=N); 1599, 1587, 1508, 1463, 1440, 1420, 1385 (Ar); 1340, 1280, 1264, 1223, 1220, 1161, 1141, 1042, 1015, 968 (C-O); 920, 866, 803, 751, 680, 640, 619, 595 (CH _{Ar})
XXXVI	1641 (C=N); 1596, 1580, 1508, 1470, 1458, 1417, 1375 (Ar); 1335, 1266, 1230, 1203, 1158, 1135, 1055, 1040, 1023, 970 (C-O); 899, 885, 874, 860, 801, 790, 740, 730, 640, 619, 560 (CH _{Ar})
XXXVII	1642 (C=N); 1599, 1581, 1505, 1463, 1418, 1379 (Ar); 1326, 1264, 1232, 1197, 1161, 1139, 1035, 1004, 972 (C-O); 911, 871, 808, 770, 750, 630, 620 (CH _{Ar})
XXXVIII	1643 (C=N); 1599, 1586, 1515, 1464, 1453, 1420, 1380, 1370 (Ar); 1330, 1265, 1231, 1206, 1166, 1122, 1035, 1023, 1002, 970 (C-O); 930, 860, 804, 780, 754, 705, 635, 620, 570 (CH _{Ar})
XXXIX	1766 (C=O); 1645 (C=N); 1600, 1585, 1511, 1465, 1419, 1371 (Ar); 1277, 1220, 1197, 1157, 1121, 1033, 1013 (C-O); 904, 870, 833, 780, 749, 730, 683, 640, 620, 605 (CH _{Ar})
XL	1760 (C=O); 1643 (C=N); 1598, 1504, 1463, 1417, 1379, 1350 (Ar); 1315, 1269, 1201, 1140, 1122, 1076, 1039, 1022, 974, 947 (C-O); 889, 870, 830, 806, 749, 617 (CH _{Ar})
XLI	1761 (C=O); 1641 (C=N); 1598, 1512, 1464, 1419, 1383 (Ar); 1287, 1271, 1195, 1153, 1120, 970 (C-O); 920, 866, 830, 780, 748, 730, 640, 620, 580 (CH _{Ar})
XLII	1760 (C=O); 1644 (C=N); 1600, 1551, 1504, 1467, 1455, 1419, 1387 (Ar); 1315, 1269, 1251, 1198, 1176, 1154, 1125, 1100, 1035, 1023, 980 (C-O); 924, 877, 830, 820, 750, 620 (CH _{Ar})

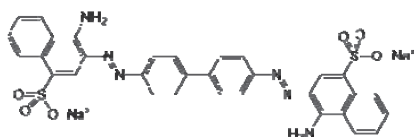
XLIII	1759 (C=O); 1643 (C=N); 1599, 1510, 1465, 1419, 1370 (Ar); 1342, 1276, 1196, 1154, 1121, 1099, 1056, 1035, 992, 967 (C-O); 913, 865, 831, 800, 780, 740, 730, 617 (CH _{Ar})
XLIV	1754 (C=O); 1642 (C=N); 1601, 1515, 1462, 1425, 1395, 1369 (Ar); 1341, 1293, 1281, 1203, 1161, 1121, 1111, 1032 (C-O); 915, 861, 819, 810, 745, 690, 607 (CH _{Ar})
XLV	1760 (C=O); 1644 (C=N); 1600, 1511, 1464, 1420, 1379 (Ar); 1340, 1276, 1198, 1156, 1150, 1121, 1032 (C-O); 920, 870, 830, 775, 745, 740, 730, 620 (CH _{Ar})
XLVI	1762 (C=O); 1643 (C=N); 1599, 1504, 1466, 1418, 1384 (Ar); 1315, 1272, 1225, 1195, 1151, 1120, 1099, 1041, 1029, 1020, 980 (C-O); 916, 870, 833, 820, 795, 752, 720, 617 (CH _{Ar})
XLVII	1765 (C=O); 1645 (C=N); 1601, 1509, 1467, 1417, 1380 (Ar); 1320, 1274, 1190, 1160, 1139, 1122, 1033 (C-O); 922, 875, 840, 805, 780, 755, 721, 670, 625 (CH _{Ar})
XLVIII	1767 (C=O); 1646 (C=N); 1601, 1513, 1465, 1443, 1385 (Ar); 1319, 1265, 1259, 1210, 1160, 1124, 1057, 1032 (C-O); 870, 825, 779, 745, 730, 690, 640, 630, 620, 590 (CH _{Ar})
XLIX	1759 (C=O); 1644 (C=N); 1601, 1505, 1467, 1455, 1419, 1382, 1368 (Ar); 1320, 1300, 1274, 1246, 1202, 1155, 1122, 1095, 1040, 1032, 1019, 974 (C-O); 902, 870, 840, 815, 775, 750, 690, 640, 617 (CH _{Ar})
L	1738 (C=O); 1646 (C=N); 1599, 1505, 1469, 1450, 1416, 1375 (Ar); 1325, 1272, 1252, 1195, 1189, 1156, 1115, 1080, 1060, 1026, 960, 948 (C-O); 870, 830, 804, 745, 705, 670, 630 (CH _{Ar})
LI	1753 (C=O); 1646 (C=N); 1593, 1509, 1467, 1435, 1418, 1381 (Ar); 1330, 1290, 1275, 1242, 1196, 1157, 1120, 1094, 1033, 970 (C-O); 875, 812, 780, 747, 710, 682, 640, 623 (CH _{Ar})
LII	1748 (C=O); 1643 (C=N); 1614, 1601, 1505, 1485, 1462, 1416, 1376 (Ar); 1528, 1348 (NO ₂); 1321, 1292, 1272, 1252, 1192, 1151, 1122, 1094, 1056, 1033, 1003, 970 (C-O); 912, 870, 860, 813, 765, 750, 740, 716, 707, 680, 640, 616 (CH _{Ar})
LIH	1741 (C=O); 1642 (C=N); 1600, 1511, 1463, 1412 (Ar); 1527, 1346 (NO ₂); 1320, 1289, 1262, 1195, 1157, 1113, 1069, 1034, 1025, 1112, 970 (C-O); 880, 868, 853, 820, 810, 777, 714, 620 (CH _{Ar})
LIV	3064 (CH _{Kap6}); 2609 (BH); 1766 (C=O); 1645 (C=N); 1602, 1508, 1464, 1455, 1417, 1375 (Ar); 1318, 1289, 1275, 1250, 1194, 1156, 1116, 1095, 1057, 1031, 1010, 993 (C-O); 870, 860, 840, 810, 780, 740, 730, 710, 619 (CH _{Ar})
LV	1642 (C=N); 1598, 1514, 1438, 1394, 1370 (Ar); 1331, 1282, 1242, 1209, 1171, 1123, 1041 (C-O); 929, 871, 820, 758, 612 (CH _{Ar})
LVI	1644 (C=N); 1599, 1582, 1515, 1474, 1463, 1420, 1403, 1391, 1360 (Ar); 1326, 1280, 1263, 1235, 1190, 1176, 1150, 1126, 1005, 1041, 1030, 980, 969 (C-O); 920, 890, 870, 840, 811, 783, 630 (CH _{Ar})
LVII	1644 (C=N); 1599, 1582, 1511, 1434, 1390, 1384 (Ar); 1331, 1266, 1234, 1200, 1170, 1142, 1107, 1049, 1026, 1004, 960, 953 (C-O); 902, 870, 860, 835, 801, 780, 760, 640, 616, 590 (CH _{Ar})
LVIII	1643 (C=N); 1608, 1592, 1583, 1513, 1475, 1433, 1391, 1380 (Ar); 1330, 1265, 1233, 1198, 1174, 1137, 1115, 1073, 1041, 1030, 1005, 980, 963 (C-O); 915, 895, 880, 840, 802, 775, 765, 640, 620, 590 (CH _{Ar})
LIX	1639 (C=N); 1581, 1479, 1457, 1442, 1388, 1365 (Ar); 1335, 1304, 1269, 1225, 1214, 1185, 1110, 1072, 1035, 990 (C-O); 910, 880, 870, 835, 810, 790, 760, 740, 730, 640, 610 (CH _{Ar})

LX	1643 (C=N); 1601, 1584, 1513, 1475, 1432, 1394 (Ar); 1330, 1264, 1233, 1198, 1175, 1140, 1065, 1042, 1020, 1000, 977 (C-O); 920, 895, 870, 840, 815, 805, 790, 760, 645, 620, 595 (CHAr)
LXI	1644 (C=N); 1601, 1583, 1518, 1475, 1461, 1422, 1397, 1360 (Ar); 1325, 1268, 1236, 1195, 1181, 1130, 1073, 1042, 1030, 997, 975 (C-O); 930, 864, 855, 821, 786, 740, 730, 626, 617, 605 (CHAr)
LXII	1642 (C=N); 1600, 1584, 1513, 1468, 1433, 1395, 1370 (Ar); 1335, 1268, 1233, 1195, 1174, 1137, 1070, 1050, 1024, 1004, 960 (C-O); 925, 915, 870, 840, 820, 810, 765, 730, 680, 640, 616, 596 (CHAr)
LXIII	1646 (C=N); 1600, 1584, 1513, 1467, 1434, 1393 (Ar); 1329, 1268, 1234, 1174, 1145, 1133, 1042, 1020, 976 (C-O); 900, 865, 850, 835, 820, 804, 760, 735, 640, 620, 590 (CHAr)
LXIV	1644 (C=N); 1599, 1580, 1514, 1500, 1455, 1431, 1300, 1377 (Ar); 1324, 1266, 1237, 1181, 1125, 1015, 1045, 1021, 980, 970 (C-O); 920, 899, 880, 860, 845, 815, 807, 790, 765, 735, 670, 640, 630, 605 (CHAr)
LXV	1643 (C=N); 1599, 1580, 1509, 1470, 1465, 1432, 1394, 1381 (Ar); 1325, 1305, 1264, 1231, 1172, 1135, 1043, 1001, 974 (C-O); 911, 874, 830, 809, 760, 630, 620, 598 (CHAr)
LXVI	1642 (C=N); 1599, 1583, 1513, 1454, 1433, 1387 (Ar); 1330, 1264, 1231, 1272, 1236, 1042, 1022, 1001, 970 (C-O); 920, 910, 875, 860, 804, 760, 739, 697, 635, 617, 603 (CHAr)
LXVII	1767 (C=O); 1645 (C=N); 1600, 1590, 1509, 1479, 1532, 1392, 1370 (Ar); 1315, 1274, 1220, 1197, 1164, 1120, 1041, 1011, 973 (C-O); 903, 873, 834, 796, 785, 762, 745, 730, 683, 666, 640, 625, 610 (CHAr)
LXVIII	1771 (C=O); 1647 (C=N); 1602, 1588, 1510, 1475, 1462, 1428, 1410, 1397, 1370, 1360 (Ar); 1319, 1286, 1266, 1210, 1200, 1168, 1132, 1120, 1073, 1044, 1030, 974 (C-O); 899, 885, 860, 829, 810, 802, 790, 735, 670, 616, 585 (CHAr)
LXIX	1762 (C=O); 1644 (C=N); 1600, 1591, 1510, 1432, 1392 (Ar); 1274, 1200, 1164, 121, 1095, 1042, 990, 978 (C-O); 918, 900, 871, 830, 800, 780, 762, 745, 735, 685, 640, 620, 590 (CHAr)
LXX	1759 (C=O); 1643 (C=N); 1600, 1590, 1506, 1472, 1460, 1430, 1395, 1385 (Ar); 1310, 1271, 1263, 1197, 1180, 1170, 1123, 1100, 1049, 1025, 990, 974 (C-O); 960, 925, 905, 869, 840, 830, 805, 762, 755, 730, 660, 630, 585 (CHAr)
LXXI	1757 (C=O); 1641 (C=N); 1601, 1590, 1505, 1475, 1466, 1429, 1384 (Ar); 1310, 1294, 1271, 1190, 1159, 1120, 1095, 1049, 1020, 999, 975, 965 (C-O); 939, 915, 905, 890, 860, 831, 796, 764, 704 (CHAr)
LXXII	1747 (C=O); 1645 (C=N); 1601, 1590, 1512, 1479, 1424, 1400 (Ar); 1318, 1292, 1281, 1263, 1235, 1204, 1166, 1126, 1116, 1044, 1027, 975 (C-O); 890, 870, 840, 830, 805, 790, 760, 640, 615 (CHAr)
LXXIII	1769 (C=O); 1645 (C=N); 1601, 1592, 1512, 1439, 1393 (Ar); 1336, 1277, 1256, 1203, 1168, 1122, 1039 (C-O); 932, 900, 870, 816, 776, 760, 740, 683, 625, 614, 590 (CHAr)
LXXIV	1760 (C=O); 1642 (C=N); 1601, 1590, 1508, 1478, 1463, 1433, 1392, 1380, 1367 (Ar); 1315, 1276, 1248, 1199, 1165, 1123, 1093, 1044, 1021, 995, 973 (C-O); 899, 867, 831, 810, 775, 763, 743, 680, 635, 617, 590 (CHAr)
LXXV	1738 (C=O); 1641 (C=N); 1599, 1505, 1480, 1470, 1455, 1431, 1382, 1370 (Ar); 1310, 1273, 1257, 1195, 1160, 1121, 1080, 1064, 1046, 1021, 990, 970 (C-O); 905, 870, 860, 830, 770, 698, 680, 620, 610, 584 (CHAr)

LXXVI	1731 (C=O); 1646 (C=N); 1608, 1602, 1596, 1512, 1477, 1460, 1450, 1424, 1398, 1350 (Ar); 1315, 1290, 1282, 1262, 1208, 1196, 1180, 1165, 1117, 1104, 1071, 1043, 1018, 972 (C-O); 900, 878, 860, 840, 830, 810, 802, 790, 748, 730, 690, 640, 630, 607, 580, 560 (CH _{Ar})
LXXVII	1722 (C=O); 1643 (C=N); 1593, 1215, 1438, 1370 (Ar); 1530, 1350 (NO ₂); 1325, 1278, 1268, 1235, 1190, 1173, 1125, 1072, 1039, 980 (C-O); 930, 890, 870, 822, 775, 760, 719, 660, 640, 615 (CH _{Ar})
LXXVIII	3063 (CH _{Кап6}); 2614 (BH); 1767 (C=O); 1643 (C=N); 1603, 1592, 1512, 1475, 1428, 1396 (Ar); 1318, 1294, 1280, 1252, 1195, 1165, 1116, 1060, 1041, 996, 976 (C-O); 895, 861, 840, 803, 790, 730, 710, 620 (CH _{Ar})
LXXIX	1641 (C=N); 1601, 1501, 1483, 1447, 1385 (Ar); 1254, 1200, 1187, 1040, 1025, 1098, 1041, 1021, 965 (C-O); 927, 875, 815, 804, 790, 725, 715, 640, 612, 575 (CH _{Ar})
LXXX	1642 (C=N); 1595, 1503, 1456, 1430, 1384 (Ar); 1330, 1285, 1262, 1209, 1168, 1112, 1022 (C-O); 880, 815, 740, 611, 580 (CH _{Ar})
LXXXI	1645 (C=N); 1600, 1583, 1516, 1462, 1440, 1423, 1398, 1380 (Ar); 1326, 1272, 1263, 1236, 1195, 1179, 1129, 1067, 1029, 1011, 985, 970 (C-O); 900, 870, 860, 819, 790, 740, 630, 618, 605 (CH _{Ar})
LXXXII	1643 (C=N); 1597, 1579, 1511, 1455, 1429, 1385 (Ar); 1325, 1265, 234, 1220, 1169, 1135, 1008 (C-O); 920, 870, 860, 850, 806, 770, 745, 698, 645, 620, 575 (CH _{Ar})
LXXXV	3140 (CH _{ИЗОКЕ}); 1656 (C=N); 1612, 1590, 1572, 1499, 1470, 1450 (Ar); 1027 (C-O); 947, 927, 802, 793, 766, 689, 680, 650 (CH _{Ar})
LXXXVI	3130 (CH _{ИЗОКЕ}); 1663 (C=N); 1615, 1595, 1590, 1560, 1510, 1450 (Ar); 1045, 1036 (C-O); 960, 947, 809, 785, 715, 660 (CH _{Ar})
LXXXVIII	1742 (C=O); 1646 (C=N); 1601, 1548, 1504, 1444, 1395, 1354 (Ar); 1290, 1262, 1220, 1192, 1155, 1103, 1071, 1030, 1016, 963 (C-O); 880, 865, 838, 814, 790, 780, 735, 725, 708, 670, 640, 620, 604 (CH _{Ar})
XCI	1765 (C=O); 1640 (C=N); 1599, 1540, 1516, 1463, 1426, 1395 (Ar); 1339, 1290, 1283, 1220, 1204, 1161, 1238, 1032 (C-O); 920, 860, 819, 740, 730, 680, 620 (CH _{Ar})
XCII	1765 (C=O); 1640 (C=N); 1590, 1548, 1512, 1434, 1390 (Ar); 1282, 1270, 1190, 1166, 1119, 1039 (C-O); 895, 870, 822, 790, 760, 740, 730, 680, 670, 640, 615 (CH _{Ar})
XCIV	2617 (BH); 1764 (C=O); 1647 (C=N); 1600, 1503 (Ar); 1300, 1258, 1237, 1185, 1159, 1099, 1061, 1040, 1013, 1004 (C-O); 920, 910, 895, 862, 835, 794, 760, 735, 710, 680, 635, 605 (CH _{Ar})
XCVI	2615 (BH); 1765 (C=O); 1644 (C=N); 1613, 1579, 1512, 1461, 1436, 1380 (Ar); 1312, 1273, 1240, 1207, 1154, 1121, 1099, 1023, 1006, 970 (C-O); 920, 890, 880, 805, 780, 740, 730, 715, 677, 620, 590 (CH _{Ar})
XCIX	2615 (BH); 1769 (C=O); 1646 (C=N); 1603, 1508, 1464, 1419, 1384 (Ar); 1320, 1276, 1260, 1239, 1192, 1154, 1119, 1031, 1005 (C-O); 906, 860, 840, 799, 780, 745, 732, 707, 685, 635, 620, 585 (CH _{Ar})
C	2617 (BH); 1769 (C=O); 1644 (C=N); 1603, 1508, 1475, 1432, 1392, 1385 (Ar); 1320, 1277, 1238, 1190, 1162, 1118, 1038, 1004, 972 (C-O); 900, 880, 860, 827, 798, 758, 740, 710, 678, 617 (CH _{Ar})

7.12. Диазометины – производные бензидина, содержащие эфирные и сложноэфирные группы

Бензидин (4,4'-диаминодифенил) (I) – белые или слегка желтоватые мелкоигольчатые кристаллы, темнеющие на свету и воздухе. Трудно растворим в воде, легко – в спирте и эфире. Впервые был получен в 1845 г. Зининым Н.Н., в промышленности стал производиться с 1880 г. Пуца Г.И., имеет Т. пл. 122-125°C [205]. До 70-х годов XX века бензидин широко применялся в производстве азокрасителей, получаемых азосочетанием его *бис*-дiazониевой соли с фениламино- и нафтиламиносульфокислотами (бензидиновые красители) однако с 1970-х годов после обнаружения его канцерогенности, в ряде стран его промышленное производство и использование было запрещено. Бензидиновые красители используются в качестве индикаторов или при окраске биологических препаратов, как, например, *конго красный*, получаемый азосочетанием 1-аминонафталин-4-сульфокислоты с *бис*-дiazониевой солью бензидина:

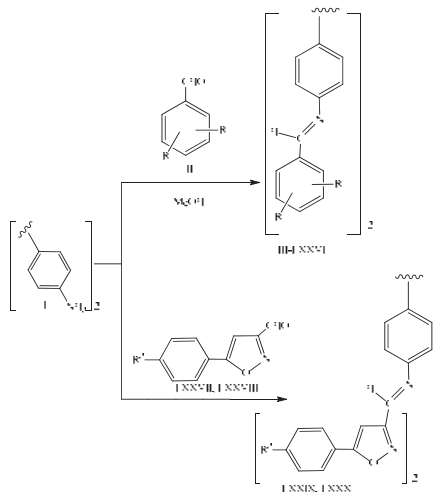


В аналитической химии (I) используется в качественном и количественном анализе для определения ряда окислителей, таких как катионы (Cu^{2+} , Au^{3+} , Hg^{2+} и пр.), и анионы ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и др.), которые окисляют бензидин в кислой среде до окрашенных в жёлтый, а в нейтральной – в синий цвет соединений хиноидной структуры. Бензидин (I) также используется в медицинской диагностике (бензидиновая проба, синоним – реакция Грегерсена) для обнаружения крови, основанная на окислении бензидина перекисью водорода за счет каталитической пероксидазной активности крови, что связано с появлением зеленой или синей окраски.

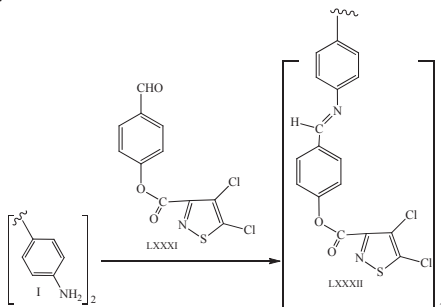
В настоящей главе описан метод получения функционально замещенных ароматических (*E*)-дiazометинов (III-LXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI) – производных бензидина (I) и функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (II) [166, 168, 169, 478] и альдегидов (LXXVII, LXXVIII, LXXXI, LXXXIII, LXXXV, LXXXVI, LXXXIX, XCI, XCIII, XCIV). Ряд азометинов имеют олигомерное строение

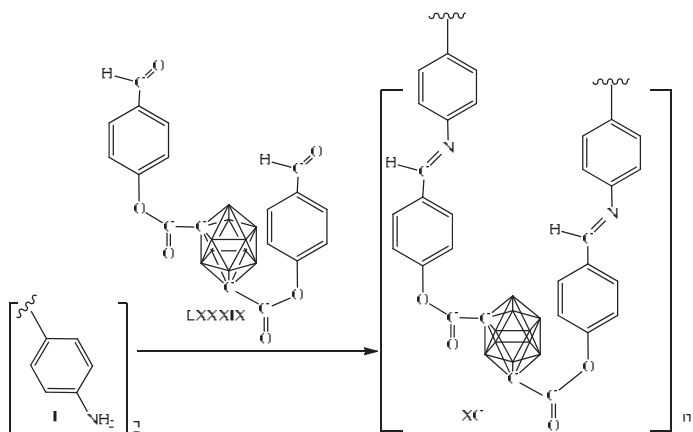
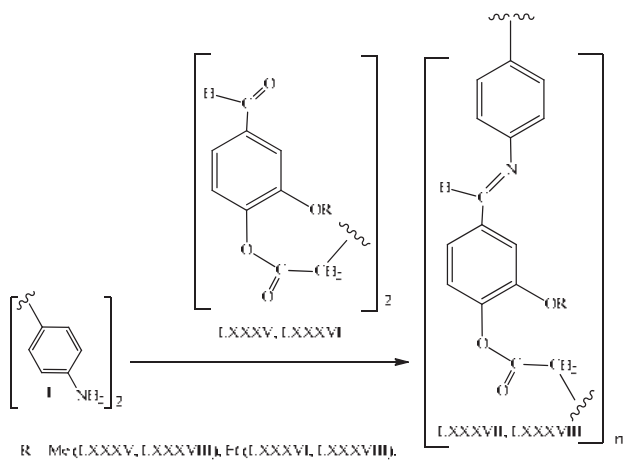
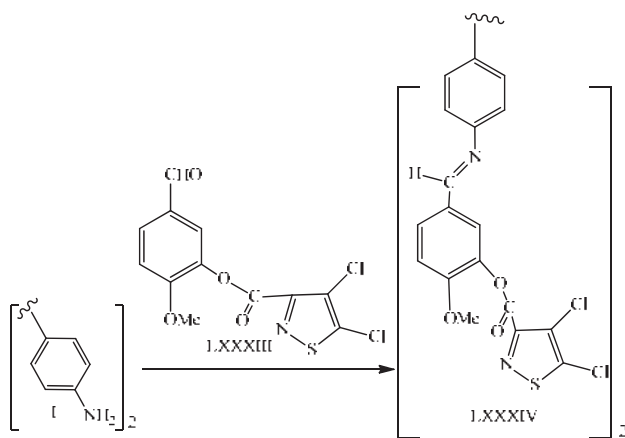
(LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI). Функционально замещенные (*E*)-дiazометины (III-LXXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV) получали по стандартной методике – кипячением смеси (1 : 2) бензидина (I) и соответствующего бензальдегида ванилинового ряда (II) или альдегидов (LXXVII, LXXVIII, LXXXI, LXXXIII) в абсолютном метаноле в течение 30 мин. Азометины олигомерного строения (LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI) получали кипячением смеси (1 : 1) бензидина (I) и соответствующего диальдегида (LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI). Целевые (*E*)-дiazометины были получены с выходом 75-90%.

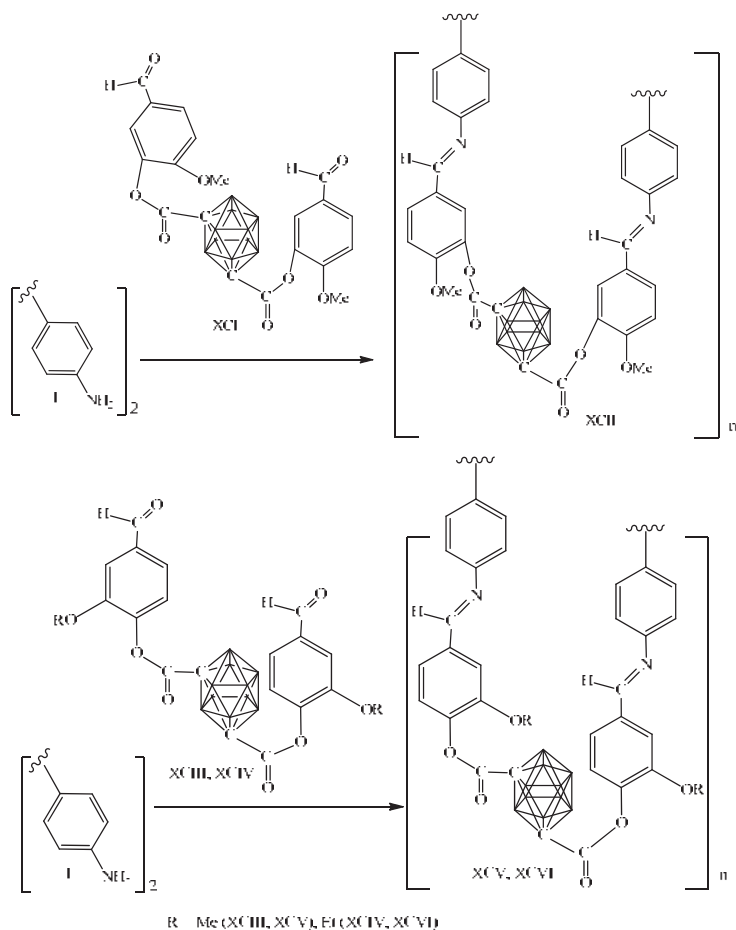
Функционально замещенные (*E*)-дiazометины (III-LXXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI) представляют собой бесцветные или ярко-окрашенные кристаллические соединения, они имеют четкие и довольно высокие температуры плавления. Данные определения их элементного анализа и молекулярной массы представлены в **Таблице 53**. Строение соединений (III-LXXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI) также было подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Чистота полученных соединений (III-LXXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI), согласно данных ПМР спектроскопии, составляла 97±1%. Соединениям (III-LXXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI) приписана (*E*)-конфигурация на основании сравнения их ПМР спектров со спектрами родственных (*E*)-азометинов [168, 169] и данных работы [431]. В ИК спектрах функционально замещенных (*E*)-дiazометинов (III-LXXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI) присутствовали соответствующие характеристические полосы поглощения, подтверждающие их строение (**Таблица 54**) [168, 169, 234, 235]. В ПМР спектрах функционально замещенных (*E*)-дiazометинов (III-LXXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI), записанных в 5%-ных растворах в дейтерохлороформе или дейтеродиметилсульфоксиде, присутствовали следующие сигналы протонов (δ , м. д.), подтверждающие их строение [18, 19, 235, 480]: сигналы групп (2MeO) проявлялись в виде синглетов в диапазоне 3.78-3.90 (6H); сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0.90-1.30 м.д. (6H, 2Me) и квартета при 3.80-4.20 м.д. (4H, 2CH₂); 2(HC=N) – 8.20-8.50 с (2H), что указывает на их (*E*)-конфигурацию [431, 487]; ароматические протоны – 6.60-8.40 м.д.



R = H, 2-R¹ = OH (III), OEt (IV), O*Bu*-*H* (V), OCH₂C₆H₅ (VI), 4-R¹ = OH (VII), OMe (VIII), O*Bu*-*H* (IX), O(CH₂)₁₄Me (X), OCH₂C₆H₅ (XI), CO₂H (XII); 3-R = OMe, 2-R¹ = OH (XIII); 2-R = 4-R¹ = OH (XIV), OEt (XV), O*Bu*-*H* (XVI), OCH₂C₆H₅ (XVII); 4-R = OMe, 3-R¹ = OH (XVIII), OEt (XIX), O*Bu*-*H* (XX), OCH₂C₆H₅ (XXI); 3-R = OMe, 4-R¹ = OH (XXII), OMe (XXIII), OEt (XXIV), OCHMe₂ (XXV), O*Bu*-*H* (XXVI), OCH₂CHMe₂ (XXVII), O(CH₂)₂CHMe₂ (XXVIII), O(CH₂)₅Me (XXIX), O(CH₂)₇Me (XXX), O(CH₂)₁₄Me (XXXI), OCH₂C≡CH (XXXII), OC₇H₁₃-*цикло* (XXXIII), OCH₂C₆H₅ (XXXIV), OC(O)Me (XXXV), OC(O)Et (XXXVI), OC(O)Pr-*H* (XXXVII), OC(O)CHMe₂ (XXXVIII), OC(O)CMe₃ (XXXIX), OC(O)(CH₂)₈Me (XL), OC(O)(CH₂)₁₁Me (XLI), OC(O)(CH₂)₁₆Me (XLII), OC(O)OMe (XLIII), OC(O)OEt (XLIV), OC(O)C₆H₅ (XLV), OC(O)C₆H₄Cl-2 (XLVI), OC(O)C₆H₄(NO₂)-3 (XLVII), OC(O)C₆H₄(NO₂)-4 (XLVIII), OC(O)CB₁₀H₁₀CH-*M* (XLIX); 3-R = OEt, 4-R¹ = OH (L), OEt (LI), OCHMe₂ (LII), O*Bu*-*H* (LIII), OCH₂CHMe₂ (LIV), O(CH₂)₂CHMe₂ (LV), O(CH₂)₅Me (LVI), O(CH₂)₇Me (LVII), O(CH₂)₁₄Me (LVIII), OC₇H₁₃-*цикло* (LIX), OCH₂C₆H₅ (LX), OC(O)Me (LXI), OC(O)Et (LXII), OC(O)Pr-*H* (LXIII), OC(O)CHMe₂ (LXIV), OC(O)CH₂CHMe₂ (LXV), OC(O)CMe₃ (LXVI), OC(O)OMe (LXVII), OC(O)OEt (LXVIII), OC(O)C₆H₅ (LXIX), OC(O)C₆H₄Me-4 (LXX), OC(O)C₆H₄(NO₂)-3 (LXXI), OC(O)CB₁₀H₁₀CH-*M* (LXXII); 3-R + 4-R¹ = OCH₂O (LXXIII); 3-R = 4-R¹ = OH (LXXIV), O*Bu*-*H* (LXXV), OCH₂C₆H₅ (LXXVI); R² = H (LXXVII, LXXIX), Me (LXXVIII, LXXX).







Функционально замещенные (*E*)-диазометины (III-LXXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXVIII, LXXXIX, XC, XCII, XCV, XCVI).

Раствор 5 ммоль бензидина (I) и 10 ммоль соответствующего бензальдегида ванилинового ряда (II) или альдегида (LXXVII, LXXVIII, LXXXI, LXXXIII) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 30 мин. Азометины олигомерного строения (LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI) получали кипячением смеси 5 ммоль бензидина (I) и 5 ммоль диальдегида (LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI). Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 0-5°C. Образовавшиеся азометины отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством (2-5 мл) холодного метанола и сушили на воздухе.

Таблица 53

Свойства соединений (III-LXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCII, XCV, XCVI).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			
			C	H	N	Элемент
III	88	263-264	80.18	5.31	6.90	–
IV	85	83-84	80.59	6.44	5.87	–
V	90	167-168	81.17	7.25	5.31	–
VI	85	172-173	84.20	5.69	4.57	–
VII	84	269-270	79.74	5.28	7.02	–
VIII	82	240-241	70.26	5.93	6.38	–
IX	87	212-213	81.22	7.34	5.14	–
X	88	117-118	83.07	10.14	3.08	–
XI	76	222-223	84.16	5.81	4.45	–
XII	86	>320	75.28	4.65	5.96	–
XIII	81	248-249	74.61	5.58	5.83	–
XIV	75	>320	73.93	4.95	6.27	–
XV	78	217-218	76.40	6.71	4.94	–
XVI	87	173-174	78.16	8.22	4.05	–
XVII	85	197-198	83.01	5.72	3.23	–
XVIII	90	298-299	74.59	5.24	5.71	–
XIX	84	237-238	75.90	6.45	5.30	–
XX	85	163-164	76.84	7.29	4.68	–
XXI	89	207-208	80.10	5.94	4.16	–
XXII	80	219-220	74.47	5.40	5.83	–
XXIII	88	198-199	75.21	5.99	5.47	–
XXIV	90	259-260	76.00	6.38	5.25	–
XXV	79	227-228	76.32	6.88	4.99	–
XXVI	85	144-145	76.91	7.29	4.62	–
XXVII	88	243-244	76.94	7.33	4.60	–
XXVIII	85	196-197	77.31	7.62	4.40	–
XXIX	90	177-178	77.67	7.60	4.25	–
XXX	84	162-163	78.45	8.51	3.91	–
XXXI	87	132-133	80.12	9.85	2.99	–
XXXII	87	242-243	77.63	5.48	5.04	–
XXXIII	81	190-191	78.61	7.62	4.07	–
XXXIV	79	248-249	80.11	5.86	4.23	–
XXXV	85	209-210	71.96	5.38	4.95	–
XXXVI	90	189-190	72.60	5.79	4.58	–
XXXVII	85	158-159	73.22	6.24	4.45	–
XXXVIII	87	213-214	73.28	6.20	4.41	–
XXXIX	86	227-228	73.86	6.65	4.22	–
XL	85	152-153	76.00	8.03	3.42	–
XLI	89	92-93	77.11	8.68	3.07	–
XLII	87	88-89	78.36	9.50	2.61	–
XLIII	85	188-189	67.92	5.11	4.65	–
XLIV	84	193-194	68.82	5.54	4.38	–
XLV	88	233-234	76.57	4.96	4.01	–
XLVI	85	222-223	69.36	4.20	3.61	Cl, 9.40
XLVII	84	228-229	67.45	4.18	7.09	–

XLVIII	86	265-266	67.61	4.15	6.97	—
XLIX	90	294-295	51.78	5.66	3.21	B, 27.04
L	86	203-204	75.23	6.00	5.42	—
LI	84	252-253	76.32	6.64	5.06	—
LII	84	221-222	76.85	7.28	4.50	—
LIII	87	217-218	77.26	7.19	4.49	—
LIV	82	143-144	77.61	7.40	4.28	—
LV	84	201-202	77.57	7.61	4.13	—
LVI	80	175-176	78.12	8.23	4.06	—
LVII	82	167-168	78.59	8.52	3.66	—
LVIII	85	144-145	80.32	10.06	2.65	—
LIX	81	198-199	78.86	7.87	3.89	—
LX	84	232-233	80.21	6.03	3.97	—
LXI	83	179-180	72.58	5.87	4.50	—
LXII	83	137-138	73.24	6.22	4.46	—
LXIII	86	176-177	73.85	6.58	4.23	—
LXIV	85	187-188	73.69	6.53	4.32	—
LXV	82	171-172	74.36	6.80	4.08	—
LXVI	83	210-211	74.29	6.96	3.99	—
LXVII	80	199-200	68.89	5.62	4.34	—
LXVIII	79	188-189	69.54	5.89	4.21	—
LXIX	86	214-215	77.06	5.35	3.82	—
LXX	81	246-247	77.43	5.74	3.56	—
LXXI	80	236-237	68.10	4.49	6.92	—
LXXII	83	282-283	52.79	5.71	3.24	B, 26.05
LXXIII	90	249-250	75.27	4.68	6.03	—
LXXIV	75	308-310	73.33	4.89	6.25	—
LXXV	82	207-208	78.12	8.23	4.06	—
LXXVI	83	243-244	82.97	5.60	3.21	—
LXXIX	86	255-256	78.14	4.57	11.04	—
LXXX	88	268-269	78.27	5.69	10.35	—
LXXXII	78	221-222	54.63	2.18	7.22	CL 18.60; S 8.43
LXXXIV	80	185-186	53.69	2.36	6.74	CL 17.31; S 7.63
LXXXVII	76	142-143	72.34	5.16	4.97	—
LXXXVIII	79	211-212	72.99	5.12	4.50	—
XC	82	>310	61.47	4.94	4.32	B, 18.05
XCII	80	>310	59.62	5.15	4.08	B, 16.26
XCV	86	>310	59.48	4.81	4.26	B, 16.43
XCVI	85	285-287	60.66	5.25	4.02	B, 15.31

Продолжение таблицы 53

№	Формула	Вычислено, %				М	
		С	Н	Н	Элемент	[M ⁺]	вычислено
III	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂	79.57	5.14	7.14	—	392	392.45
IV	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₂	80.33	6.29	6.25	—	448	448.56
V	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₂	80.92	7.19	5.55	—	504	504.66
VI	C ₄₀ H ₃₂ N ₂ O ₂	83.89	5.63	4.89	—	572	572.69
VII	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂	79.57	5.14	7.14	—	392	392.45
VIII	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₂	79.98	5.75	6.66	—	420	420.50
IX	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₂	80.92	7.19	5.55	—	504	504.66
X	C ₅₆ H ₈₀ N ₂ O ₂	82.71	9.92	3.44	—	812	813.25
XI	C ₄₀ H ₃₂ N ₂ O ₂	83.89	5.63	4.89	—	572	572.69
XII	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	74.99	4.50	6.25	—	—	448.47
XIII	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	74.32	5.35	6.19	—	452	452.50
XIV	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₄	73.57	4.75	6.60	—	—	424.45
XV	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₄	76.09	6.76	5.22	—	536	536.66
XVI	C ₄₂ H ₅₂ N ₂ O ₄	77.74	8.08	4.32	—	648	648.87
XVII	C ₅₄ H ₄₄ N ₂ O ₄	82.63	5.65	3.57	—	784	784.33
XVIII	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	74.32	5.35	6.19	—	452	452.50
XIX	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₄	75.57	6.34	5.51	—	508	508.61
XX	C ₃₆ H ₄₀ N ₂ O ₄	76.57	7.14	4.96	—	564	564.71
XXI	C ₄₂ H ₃₆ N ₂ O ₄	79.72	5.73	4.43	—	632	632.75
XXII	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	74.32	5.35	6.19	—	452	452.50
XXIII	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₄	74.98	5.87	5.83	—	480	480.55
XXIV	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₄	75.57	6.34	5.51	—	508	508.61
XXV	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₄	76.09	6.76	5.22	—	536	536.66
XXVI	C ₃₆ H ₄₀ N ₂ O ₄	76.57	7.14	4.96	—	564	564.71
XXVII	C ₃₆ H ₄₀ N ₂ O ₄	76.57	7.14	4.96	—	564	564.71
XXVIII	C ₃₈ H ₄₄ N ₂ O ₄	77.00	7.48	4.73	—	592	592.77
XXIX	C ₄₀ H ₄₈ N ₂ O ₄	77.39	7.79	4.51	—	620	620.82
XXX	C ₄₄ H ₅₆ N ₂ O ₄	78.07	8.34	4.14	—	676	676.93
XXXI	C ₅₈ H ₈₄ N ₂ O ₄	79.77	9.70	3.21	—	872	873.30
XXXII	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₄	77.25	5.34	5.30	—	528	528.60
XXXIII	C ₄₂ H ₄₈ N ₂ O ₄	78.23	7.50	4.34	—	644	644.84
XXXIV	C ₄₂ H ₃₆ N ₂ O ₄	79.72	5.73	4.43	—	632	632.75
XXXV	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ O ₆	71.63	5.26	5.22	—	536	536.57
XXXVI	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ O ₆	72.32	5.71	4.96	—	564	564.63
XXXVII	C ₃₆ H ₃₆ N ₂ O ₆	72.95	6.12	4.73	—	592	592.68
XXXVIII	C ₃₆ H ₃₆ N ₂ O ₆	72.95	6.12	4.73	—	592	592.68
XXXIX	C ₃₈ H ₄₀ N ₂ O ₆	73.53	6.50	4.51	—	620	620.73
XL	C ₄₈ H ₆₀ N ₂ O ₆	75.76	7.95	3.68	—	760	761.00
XLI	C ₅₄ H ₇₂ N ₂ O ₆	76.74	8.59	3.31	—	844	845.16
XLII	C ₆₄ H ₉₂ N ₂ O ₆	78.01	9.41	2.84	—	984	985.43
XLIII	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ O ₈	67.60	4.96	4.93	—	568	568.57
XLIV	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ O ₈	68.45	5.41	4.70	—	596	596.63
XLV	C ₄₂ H ₃₂ N ₂ O ₆	76.35	4.88	4.24	—	660	660.71
XLVI	C ₄₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₆	69.14	4.14	3.84	Cl, 9.72	728	729.60
XLVII	C ₄₂ H ₃₀ N ₄ O ₁₀	67.20	4.03	7.46	—	—	750.71
XLVIII	C ₄₂ H ₃₀ N ₄ O ₁₀	67.20	4.03	7.46	—	—	750.71

XLIX	C ₃₄ H ₄₄ B ₂₀ N ₂ O ₆	51.50	5.59	3.53	B, 27.27	–	792.94
L	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₄	74.98	5.87	5.83	–	480	480.55
LI	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₄	76.09	6.76	5.22	–	536	536.66
LII	C ₃₆ H ₄₀ N ₂ O ₄	76.57	7.14	4.96	–	564	564.71
LIII	C ₃₈ H ₄₄ N ₂ O ₄	77.00	7.48	4.73	–	592	592.77
LIV	C ₃₈ H ₄₄ N ₂ O ₄	77.00	7.48	4.73	–	592	592.77
LV	C ₄₀ H ₄₈ N ₂ O ₄	77.39	7.79	4.51	–	620	620.82
LVI	C ₄₂ H ₅₂ N ₂ O ₄	77.74	8.08	4.32	–	648	648.87
LVII	C ₄₆ H ₆₀ N ₂ O ₄	78.37	8.58	3.97	–	704	704.98
LVIII	C ₆₀ H ₈₈ N ₂ O ₄	79.95	9.84	3.11	–	900	901.35
LIX	C ₄₄ H ₅₂ N ₂ O ₄	78.54	7.79	4.16	–	672	672.89
LX	C ₄₄ H ₄₀ N ₂ O ₄	79.97	6.10	4.24	–	660	660.80
LXI	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ O ₆	72.32	5.71	4.96	–	564	564.63
LXII	C ₃₆ H ₃₆ N ₂ O ₆	72.95	6.12	4.73	–	592	592.68
LXIII	C ₃₈ H ₄₀ N ₂ O ₆	73.53	6.50	4.51	–	620	620.73
LXIV	C ₃₈ H ₄₀ N ₂ O ₆	73.53	6.50	4.51	–	620	620.73
LXV	C ₄₀ H ₄₄ N ₂ O ₆	74.05	6.84	4.32	–	648	648.79
LXVI	C ₄₀ H ₄₄ N ₂ O ₆	74.05	6.84	4.32	–	648	648.79
LXVII	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ O ₈	68.45	5.41	4.70	–	596	596.63
LXVIII	C ₃₆ H ₃₆ N ₂ O ₈	69.22	5.81	4.48	–	624	624.68
LXIX	C ₄₄ H ₃₆ N ₂ O ₆	76.73	5.27	4.07	–	688	688.77
LXX	C ₄₆ H ₄₀ N ₂ O ₆	77.08	5.62	3.91	–	716	716.82
LXXI	C ₄₄ H ₃₄ N ₄ O ₁₀	67.86	4.40	7.19	–	–	778.76
LXXII	C ₃₆ H ₄₈ B ₂₀ N ₂ O ₆	52.67	5.89	3.41	B, 26.34	–	821.00
LXXIII	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	74.99	4.50	6.25	–	448	448.47
LXXIV	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₄	73.57	4.75	6.60	–	–	424.45
LXXV	C ₄₂ H ₅₂ N ₂ O ₄	77.74	8.08	4.32	–	648	648.87
LXXVI	C ₅₄ H ₄₄ N ₂ O ₄	82.63	5.65	3.57	–	784	784.33
LXXIX	C ₃₂ H ₂₂ N ₄ O ₂	77.72	4.48	11.33	–	494	494.54
LXXX	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₂	78.14	5.01	10.72	–	522	522.60
LXXXII	C ₃₄ H ₁₈ Cl ₄ N ₄ O ₄ S ₂	54.27	2.41	7.45	Cl, 18.85; S 8.52	–	752.47
LXXXIV	C ₃₆ H ₂₂ Cl ₄ N ₄ O ₄ S ₂	53.21	2.73	6.90	Cl, 17.45; S 7.89	–	812.53
LXXXVII	(C ₃₂ H ₂₆ N ₂ O ₄) _n	71.90	4.90	5.24	–	–	n = 1, 534.56
LXXXVIII	(C ₃₄ H ₃₀ N ₂ O ₄) _n	72.58	5.37	4.98	–	–	n = 1, 562.61
XC	(C ₃₀ H ₂₈ B ₁₀ N ₂ O ₄) _n	61.21	4.79	4.76	B, 18.37	–	n = 1, 588.66
XCII	(C ₃₂ H ₃₂ B ₁₀ N ₂ O ₆) _n	59.25	4.97	4.32	B, 16.67	–	n = 1, 648.72
XCV	(C ₃₂ H ₃₂ B ₁₀ N ₂ O ₆) _n	59.25	4.97	4.32	B, 16.67	–	n = 1, 648.72
XCVI	(C ₃₄ H ₃₆ B ₁₀ N ₂ O ₆) _n	60.34	5.36	4.14	B, 15.69	–	n = 1, 676.77

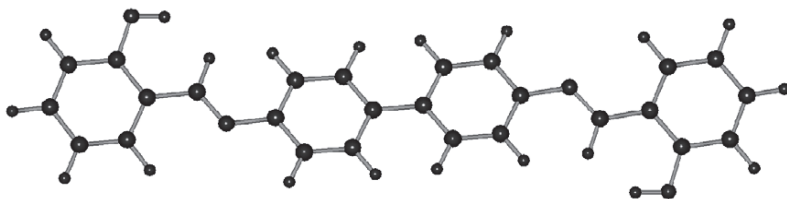


Рис. 55. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (III),

теплота образования $H_f = 50.0$ кКал/моль; дипольный момент $D = 0.1$ Дб.

Таблица 54

Данные ИК спектров соединений (I, III-LXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIV, LXXXVII, LXXXVIII, XC, XCI, XCV, XCVI).

№	ИК спектр, ν , см^{-1}
I	3399, 3328, 3194 (NH); 1620, 1605, 1500, 1264 (Ar); 855, 819, 751, 720, 703, 660, 640, 630 (CH_{Ar})
III	1620 (C=N); 1599, 1574, 1499, 1574, 1499, 1487, 1460, 1420, 1370 (Ar); 1283, 1190, 1176, 1150, 980 (C-O); 940, 910, 870, 846, 826, 780, 749, 740, 720, 660 (CH_{Ar}). Рис. 55.
IV	1619 (C=N); 1593, 1578, 1491, 1488, 1480, 1454, 1390, 1360 (Ar); 1295, 1286, 1249, 1218, 1187, 1159, 1115, 1100, 1040, 1002, 980 (C-O); 925, 8887, 840, 818, 785, 755, 649, 620, 604 (CH_{Ar})
V	1623 (C=N); 1595, 1580, 1490, 1484, 1465, 1453, 1390, 1360 (Ar); 1295, 1286, 1245, 1214, 1185, 1170, 1160, 1145, 1120, 1102, 1067, 1040, 1030, 1004, 968 (C-O); 885, 817, 790, 754, 645, 610 (CH_{Ar})
VI	1616 (C=N); 1600, 1591, 1580, 1490, 1480, 1451, 1367 (Ar); 1288, 1254, 1221, 1170, 1157, 1104, 1040, 1024, 1016, 1000, 985 (C-O); 910, 890, 860, 827, 790, 749, 735, 695, 645, 630 (CH_{Ar})
VII	3351, 3288 (OH); 1620 (C=N); 1607, 1590, 1580, 1512, 1492, 1461, 1410, 1385 (Ar); 1256, 1208, 1165, 1140, 1102, 1005, 965 (C-O); 953, 940, 890, 840, 828, 820, 790, 640, 622, 590 (CH_{Ar})
VIII	1621 (C=N); 1606, 1593, 1574, 1510, 1420 (Ar); 1308, 1252, 1195, 1169, 1110, 1029, 1000, 980, 965 (C-O); 880, 842, 820, 760, 730, 640, 616 (CH_{Ar})
IX	1620 (C=N); 1606, 1590, 1572, 1509, 1485, 1475, 1420, 1398 (Ar); 1307, 1250, 1196, 1169, 1120, 1110, 1070, 1040, 1008, 980, 960 (C-O); 910, 880, 844, 830, 822, 790, 740, 730, 645, 635, 620 (CH_{Ar})
X	1620 (C=N); 1608, 1593, 1574, 1510, 1490, 1472, 1464, 1430. 1390, 1375 (Ar); 1308, 1254, 1190, 1170, 1110, 1045, 1030, 1020 (C-O); 885, 844, 821, 790, 730, 720 (CH_{Ar})
XI	1619 (C=N); 1606, 1592, 1573, 1509, 1487, 1465, 1453, 1420, 1384 (Ar); 1305, 1247, 1195, 1168, 1140, 1111, 1030, 1015, 995 (C-O); 915, 890, 842, 818, 737, 693, 650, 640, 623 (CH_{Ar})
XII	1685 (C=O); 1622 (C=N); 1608, 1591, 1567, 1510, 1486, 1421, 1385, 1365 (Ar); 1314, 1290, 1190, 1170, 1126, 1113, 1015 (C-O); 885, 861, 840, 818, 785, 772, 735, 725, 695, 635, 616 (CH_{Ar})
XIII	1615 (C=N); 1596, 1570, 1490, 1469, 1405, 1370 (Ar); 1276, 1257, 1201, 1170, 1138, 1295, 1280, 1005, 972 (C-O); 870, 855, 824, 775, 730, 720, 640, 625, 585 (CH_{Ar})
XIV	1617 (C=N); 1599, 1546, 1500, 1467 (Ar); 1249, 1192, 1170, 1140, 995 (C-O); 817, 640, 621 (CH_{Ar})
XV	1609 (C=N); 1591, 1505, 1486, 1433, 1389 (Ar); 1303, 1290, 1267, 1226, 1184, 1122, 1045, 1040 (C-O); 925, 890, 870, 818, 801, 640, 619, 605 (CH_{Ar})
XVI	1619 (C=N); 1607, 1592, 1504, 1487, 1465, 1433, 1390, 1375 (Ar); 1305, 1292, 1280, 1264, 1221, 1182, 1117, 1060, 1035, 1030 (C-O); 910, 885, 833, 820, 760, 740 (CH_{Ar})
XVII	1606 (C=N); 1588, 1502, 1485, 1440, 1430, 1380 (Ar); 1289, 1263, 1225, 1168, 1113, 1024, 1003 (C-O); 930, 920, 885, 819, 807, 770, 740, 690, 618 (CH_{Ar})
XVIII	1612 (C=N); 1590, 1587, 1513, 1489, 1460, 1441 (Ar); 1341, 1276, 1247, 1206, 1127, 1018, 980 (C-O); 890, 870, 837, 814, 760, 740, 730, 618 (CH_{Ar})
XIX	1622 (C=N); 1590, 1578, 1512, 1490, 1434, 1390, 1370 (Ar); 1340, 1268, 1239, 1214, 1170, 1125, 1035, 1024 (C-O); 907, 875, 860, 832, 807, 775,

	740, 720, 619 (CH _{Ar})
XX	1620 (C=N); 1590, 1576, 1512, 1490, 1470, 1433, 1390, 1375 (Ar); 1340, 1272, 1240, 1215, 1124, 1021 (C-O); 870, 840, 825, 770, 619 (CH _{Ar})
XXI	1620 (C=N); 1590, 1575, 1510, 1491, 1440, 1432, 1377 (Ar); 1340, 1268, 1241, 1218, 1160, 1134, 1010, 970 (C-O); 920, 870, 823, 810, 770, 744, 696, 616 (CH _{Ar})
XXII	1625 (C=N); 1606, 1586, 1511, 1490, 1464, 1429, 1384 (Ar); 1285, 1270, 1246, 1210, 1180, 1165, 1148, 1120, 1025, 1003, 970 (C-O); 870, 860, 830, 821, 801, 740, 625, 614 (CH _{Ar})
XXIII	1622 (C=N); 1600, 1578, 1509, 1489, 1461, 1440, 1418, 1374 (Ar); 1334, 1266, 1237, 1218, 1185, 1145, 1137, 1030, 1019, 971 (C-O); 870, 860, 818, 780, 749, 715, 630, 618, 585 (CH _{Ar})
XXIV	1622 (C=N); 1591, 1577, 1510, 1485, 1469, 1420, 1392, 1380 (Ar); 1330, 1273, 1235, 1217, 1160, 1139, 1127, 1110, 1033, 970 (C-O); 920, 867, 855, 832, 809, 780, 740, 730, 720, 655, 645, 625 (CH _{Ar})
XXV	1621 (C=N); 1590, 1575, 1490, 1466, 1420, 1390, 1380 (Ar); 1335, 1270, 1238, 1217, 1175, 1160, 1139, 1108, 1036, 1000 (C-O); 953, 970, 855, 830, 810, 780, 740, 730, 720, 655, 645, 620 (CH _{Ar})
XXVI	1621 (C=N); 1611, 1590, 1577, 1510, 1492, 1465, 1419, 1390, 1375 (Ar); 1235, 1272, 1239, 1215, 1195, 1155, 1140, 1060, 1032, 1005, 970 (C-O); 870, 860, 819, 760, 740, 730, 720, 620 (CH _{Ar})
XXVII	1622 (C=N); 1590, 1577, 1510, 1485, 1467, 1420, 1390, 1375 (Ar); 1330, 1320, 1272, 1236, 1218, 1158, 1138, 1020, 970 (C-O); 871, 860, 840, 804, 740, 725, 640, 617 (CH _{Ar})
XXVIII	1622 (C=N); 1590, 1576, 1512, 1490, 1466, 1421, 1390, 1380 (Ar); 1334, 1320, 1273, 1238, 1216, 1155, 1141, 1060, 1034, 1110, 1000, 975 (C-O); 920, 875, 840, 830, 790, 745, 720, 640, 617 (CH _{Ar})
XXIX	1622 (C=N); 1590, 1575, 1512, 1489, 1467, 1420, 1390, 1370 (Ar); 1330, 1320, 1272, 1235, 1215, 1460, 1440, 1127, 1068, 1031, 1002, 975 (C-O); 935, 870, 836, 814, 740, 730, 720, 640, 615 (CH _{Ar})
XXX	1621 (C=N); 1602, 1590, 1575, 1512, 1490, 1466, 1421, 1392, 1377 (Ar); 1334, 1320, 1273, 1235, 1215, 1160, 1140, 1130, 1065, 1033, 1019, 963 (C-O); 910, 873, 835, 815, 740, 730, 720, 655, 645, 617 (CH _{Ar})
XXXI	1621 (C=N); 1600, 1590, 1575, 1513, 1490, 1467, 1421, 1390, 1370 (Ar); 1335, 1320, 1278, 1236, 1215, 1155, 1139, 1130, 1055, 1033, 1010, 980 (C-O); 910, 880, 834, 820, 805, 740, 730, 655, 620 (CH _{Ar})
XXXII	3258 (≡C-H); 2131 (C≡C); 1620 (C=N); 1590, 1575, 1510, 1489, 1468, 1440, 1422, 1383 (Ar); 1337, 1325, 1279, 1232, 1216, 1160, 1139, 1030, 1014, 971 (C-O); 873, 860, 833, 812, 804, 755, 740, 730, 700, 640, 618 (CH _{Ar})
XXXIII	1621 (C=N); 1589, 1572, 1506, 1480, 1463, 1419, 1370 (Ar); 1330, 1310, 1269, 1234, 1215, 1160, 1140, 1037, 1024, 1000, 987, 975 (C-O); 930, 870, 860, 831, 740, 730, 715, 650, 640, 615 (CH _{Ar})
XXXIV	1622 (C=N); 1590, 1576, 1511, 1480, 1464, 1450, 1418, 1383 (Ar); 1330, 1320, 1270, 1232, 1160, 1138, 1126, 1080, 1030, 1001, 970 (C-O); 920, 870, 860, 831, 810, 747, 697, 640, 630, 615 (CH _{Ar})
XXXV	1763 (C=O); 1626 (C=N); 1600, 1587, 1506, 1490, 1468, 1418, 1371 (Ar); 1278, 1217, 1195, 1149, 1119, 1031, 1014, 970 (C-O); 905, 870, 855, 832, 795, 746, 735, 720, 670, 630, 605 (CH _{Ar}). Рис. 56.
XXXVI	1760 (C=O); 1629 (C=N); 1593, 1508, 1487, 1470, 1458, 1418, 1390, 1372, 1350 (Ar); 1320, 1278, 1218, 1210, 1195, 1145, 1134, 1122, 1077, 1030, 1002, 976 (C-O); 890, 880, 858, 822, 802, 745, 715, 620 (CH _{Ar})

XXXVII	1760 (C=O); 1626 (C=N); 1590, 1506, 1490, 1461, 1415, 1375 (Ar); 1325, 1298, 1280, 1262, 1218, 1198, 1138, 1121, 1105, 1033, 997, 980, 947 (C-O); 930, 905, 875, 857, 833, 751, 725, 698, 645, 635, 621, 586 (CH _{Ar})
XXXVII I	1754 (C=O); 1627 (C=N); 1590, 1505, 1490, 1468, 1460, 1418, 1376, 1350 (Ar); 1320, 1277, 1218, 1199, 1178, 1151, 1132, 1105, 1035, 1004, 976 (C-O); 920, 868, 860, 835, 750, 740, 720, 645, 627 (CH _{Ar})
XXXIX	1752 (C=O); 1629 (C=N); 1591, 1508, 1490, 1479, 1456, 1417, 1394, 1368 (Ar); 1315, 1275, 1217, 1200, 1153, 1111, 1031, 1002, 971 (C-O); 892, 875, 860, 840, 824, 790, 747, 720, 640, 623 (CH _{Ar})
XL	1756 (C=O); 1625 (C=N); 1600, 1586, 1506, 1490, 1468, 1445, 1417, 1376 (Ar); 1330, 1277, 1262, 1217, 1196, 1150, 1141, 1120, 1070, 1047, 1036, 1002, 970 (C-O); 930, 870, 855, 841, 830, 805, 740, 720, 690, 620 (CH _{Ar})
XLI	1759 (C=O); 1626 (C=N); 1600, 1586, 1506, 1491, 1468, 1455, 1417, 1378 (Ar); 1320, 1279, 1258, 1240, 1220, 1199, 1150, 1140, 1121, 1088, 1039, 1004, 980 (C-O); 925, 870, 850, 842, 830, 802, 740, 720, 690, 617 (CH _{Ar})
XLII	1762 (C=O); 1625 (C=N); 1600, 1587, 1507, 1490, 1469, 1417, 1371 (Ar); 1320, 1276, 1130, 1216, 1198, 140, 1121, 1004, 1033, 1004, 980 (C-O); 920, 875, 860, 833, 802, 740, 719, 620 (CH _{Ar})
XLIII	1763 (C=O); 1625 (C=N); 1600, 1587, 1509, 1489, 1468, 1442, 1417, 1370 (Ar); 1320, 1276, 1259, 1217, 1205, 1151, 1123, 1054, 1032, 1002, 970 (C-O); 935, 885, 870, 840, 824, 780, 750, 740, 730, 720, 690, 660, 640, 630, 620 (CH _{Ar})
XLIV	1759 (C=O); 1625 (C=N); 1600, 1587, 1509, 1490, 1467, 1450, 1418, 1371 (Ar); 1278, 1258, 1225, 1204, 1151, 1122, 1099, 1056, 1032, 1000, 970 (C-O); 904, 885, 870, 838, 825, 810, 770, 755, 740, 730, 715, 640, 630, 621 (CH _{Ar})
XLV	1731 (C=O); 1627 (C=N); 1599, 1585, 1507, 1491, 1467, 1450, 1418, 1374 (Ar); 1315, 1278, 1264, 1256, 1217, 1199, 1174, 1151, 1121, 1080, 1063, 1030, 1025, 1002, 970 (C-O); 872, 860, 827, 804, 760, 715, 680, 620 (CH _{Ar})
XLVI	1747 (C=O); 1626 (C=N); 1600, 1587, 1505, 1495, 1466, 1435, 1417, 1375 (Ar); 1320, 1276, 1246, 1220, 1194, 1185, 1149, 1130, 1117, 1092, 1034, 1000, 970, 960 (C-O); 870, 860, 826, 808, 790, 780, 750, 730, 710, 690, 650, 630 (CH _{Ar})
XLVII	1763 (C=O); 1627 (C=N); 1600, 1588, 1510, 1489, 1480, 1466, 1417, 1365 (Ar); 1533, 1349 (NO ₂); 1323, 1293, 1280, 1255, 1230, 1197, 1148, 1118, 1096, 1056, 1033, 1004, 970 (C-O); 920, 870, 860, 835, 818, 810, 760, 755, 716, 704, 660, 655, 620 (CH _{Ar})
XLVIII	1740 (C=O); 1626 (C=N); 1610, 1600, 1588, 1505, 1490, 1470, 1417, 1370 (Ar); 1524, 1350 (NO ₂); 1327, 1262, 1220, 1205, 1151, 1128, 1075, 1030, 1014, 1002, 970 (C-O); 870, 851, 830, 815, 780, 760, 717, 670, 640, 625 (CH _{Ar})
XLIX	3061 (CH _{Kap6}); 2609 (BH); 1770 (C=O); 1628 (C=N); 1592, 1503, 1463, 1417, 1370 (Ar); 1315, 1276, 1246, 1230, 1192, 1148, 1117, 1090, 1057, 1032, 993 (C-O); 930, 920, 870, 860, 840, 822, 802, 745, 730, 710, 640, 630, 620 (CH _{Ar})
L	1625 (C=N); 1602, 1587, 1511, 1489, 1480, 1440, 1386 (Ar); 1275, 1244, 1200, 1180, 1157, 1120, 1040, 1000, 970 (C-O); 910, 870, 860, 831, 804,

	760, 740, 730, 720, 630, 615 (CH _{Ar})
LI	1622 (C=N); 1600, 1590, 1575, 1513, 1490, 1475, 1445, 1429, 1394, 1380 (Ar); 1324, 1310, 1267, 1234, 1211, 1175, 1165, 1137, 1128, 1110, 1041, 1000, 975 (C-O); 921, 900, 875, 868, 838, 830, 809, 780, 765, 640, 620 (CH _{Ar})
LII	1620 (C=N); 1599, 1589, 1573, 1509, 1490, 1460, 1434, 1395, 1385, 1370 (Ar); 1330, 1317, 1268, 1234, 1210, 1165, 1134, 1106, 1043, 999, 950 (C-O); 910, 880, 870, 837, 810, 780, 755, 740, 720, 650, 620 (CH _{Ar})
LIII	1622 (C=N); 1600, 1590, 1575, 1512, 1490, 1469, 1436, 1396, 1380 (Ar); 1330, 1313, 1273, 1235, 1211, 1165, 1139, 1126, 1110, 1080, 1070, 1041, 1030, 1005, 970 (C-O); 905, 875, 837, 820, 810, 790, 760, 740, 725, 660, 650, 617 (CH _{Ar})
LIV	1620 (C=N); 1601, 1578, 1490, 1478, 1456, 1438, 1390, 1353 (Ar); 1306, 1268, 1240, 1211, 1182, 1172, 1120, 1080, 1069, 1026, 10020, 1003, 980, 975 (C-O); 928, 903, 870, 840, 822, 791, 771, 750, 740, 730, 690, 650 (CH _{Ar})
LV	1624 (C=N); 1591, 1577, 1511, 1488, 1470, 1460, 1434, 1394, 1370 (Ar); 1335, 1318, 1268, 1239, 1215, 1164, 1137, 1115, 1046, 1000, 974 (C-O); 930, 905, 870, 860, 830, 812, 790, 755, 740, 730, 655, 640, 620 (CH _{Ar})
LVI	1622 (C=N); 1600, 1590, 1576, 1512, 1489, 1468, 1434, 1395 (Ar); 1332, 1320, 1272, 1126, 1110, 1070, 1041, 1000, 995, 970 (C-O); 930, 905, 870, 836, 815, 755, 730, 715, 645, 635, 617, 600 (CH _{Ar})
LVII	1622 (C=N); 1591, 1576, 1512, 1489, 1468, 1435, 1394, 1385 (Ar); 1333, 1320, 1273, 1235, 1212, 1166, 1139, 1120, 1110, 1043, 1022, 1000, 970, 960 (C-O); 910, 870, 836, 820, 755, 735, 720, 660, 620, 600 (CH _{Ar})
LVIII	1622 (C=N); 1600, 1590, 1576, 1513, 1490, 1470, 1435, 1395, 1380 (Ar); 1330, 1320, 1275, 1235, 1211, 1166, 1139, 1126, 1110, 1080, 1060, 1042, 1030, 1010, 1000, 980 (C-O); 920, 900, 875, 836, 820, 780, 760, 740, 725, 660, 650, 620, 600 (CH _{Ar})
LIX	1621 (C=N); 1589, 1572, 1506, 1490, 1475, 1465, 1432, 1390, 1380, 1370 (Ar); 1330, 1310, 1265, 1234, 1210, 1160, 1136, 1109, 1045, 1020, 1000, 972 (C-O); 905, 870, 855, 830, 810, 750, 720, 660, 650, 620 (CH _{Ar})
LX	1624 (C=N); 1592, 1579, 1513, 1489, 1445, 1431, 1383 (Ar); 1330, 1320, 1266, 1232, 1220, 1170, 1163, 1136, 1125, 1070, 1047, 1030, 1001, 990, 980 (C-O); 930, 905, 870, 860, 831, 806, 775, 746, 700, 650, 640, 620, 610 (CH _{Ar})
LXI	1759 (C=O); 1625 (C=N); 1601, 1582, 1510, 1490, 1476, 1440, 1423, 1396, 1366 (Ar); 1320, 1310, 1279, 1266, 1215, 1193, 1161, 1114, 1105, 1043, 1010, 976 (C-O); 910, 861, 833, 772, 730, 670, 630, 613, 606 (CH _{Ar}). Рис. 57.
LXII	1775, 1761 (C=O); 1626 (C=N); 1600, 1586, 1507, 1489, 1460, 1430, 1395, 1360 (Ar); 1310, 1275, 1217, 1189, 1145, 1117, 1077, 1041, 1010, 1000, 980 (C-O); 905, 890, 880, 860, 835, 760, 730, 660, 640, 620 (CH _{Ar})
LXIII	1764, 1753 (C=O); 1624 (C=N); 1602, 1583, 1513, 1489, 1476, 1430, 1390, 1370 (Ar); 1319, 1302, 1292, 1267, 1245, 1220, 1190, 1163, 1145, 1115, 1107, 1077, 1038, 1004, 978 (C-O); 930, 899, 880, 866, 833, 820, 770, 755, 740, 730, 720, 700, 660, 617 (CH _{Ar})
LXIV	1755 (C=O); 1626 (C=N); 1602, 1588, 1505, 1490, 1470, 1431, 1394 (Ar); 1320, 1277, 1262, 1218, 1180, 1160, 1140, 1121, 1100, 1042, 1002, 980 (C-O); 910, 869, 831, 760, 755, 730, 660, 620 (CH _{Ar})
LXV	1745 (C=O); 1625 (C=N); 1602, 1581, 1510, 1489, 1480, 1425, 1392

	(Ar); 1316, 1291, 1267, 1250, 1218, 1180, 1153, 1115, 1090, 1042, 1002, 980, 960 (C-O); 920, 900, 870, 860, 833, 770, 740, 730, 705, 690, 650, 612 (CH _{Ar})
LXVI	1754 (C=O); 1624 (C=N); 1600, 1588, 1506, 1490, 1478, 1460, 1432, 1396, 1381, 1367 (Ar); 1311, 1280, 1260, 1217, 1194, 1161, 1114, 1044, 1026, 1001, 983 (C-O); 910, 892, 870, 840, 839, 825, 790, 759, 720, 655, 640, 619 (CH _{Ar})
LXVII	1760 (C=O); 1630 (C=N); 1603, 1586, 1512, 1487, 1442, 1424, 1395 (Ar); 1340, 1310, 1290, 1262, 1217, 1205, 1170, 1162, 1119, 1056, 1036, 1002, 975 (C-O); 937, 910, 890, 870, 840, 823, 813, 780, 770, 750, 730, 690, 640, 620 (CH _{Ar})
LXVIII	1759 (C=O); 1625 (C=N); 1604, 1585, 1513, 1489, 1476, 1440, 1430, 1420, 1390, 1368 (Ar); 1323, 1291, 1253, 1220, 1201, 1166, 1118, 1054, 1040, 994, 977 (C-O); 890, 868, 840, 822, 810, 776, 750, 725, 700, 640, 617 (CH _{Ar})
LXIX	1732 (C=O); 1625 (C=N); 1601, 1587, 1507, 1490, 1380, 1451, 1430, 1390, 1379 (Ar); 1314, 1272, 1261, 1218, 1196, 1180, 1160, 1122, 1080, 1064, 1040, 1024, 1002, 980 (C-O); 910, 874, 850, 829, 790, 760, 705, 680, 620 (CH _{Ar})
LXX	1730 (C=O); 1626 (C=N); 1610, 1600, 1587, 1503, 1431, 1390, 1380 (Ar); 1310, 1271, 1257, 1219, 1190, 1178, 1158, 1140, 1120, 1072, 1039, 1020, 1002, 980 (C-O); 910, 890, 870, 840, 780, 760, 747, 730, 690, 640, 630 (CH _{Ar})
LXXI	1744 (C=O); 1626 (C=N); 1620, 1602, 1588, 1507, 1489, 1470, 1430, 1390 (Ar); 1533, 1350 (NO ₂); 1320, 1292, 1283, 1255, 1220, 1196, 1159, 1119, 1061, 1042, 1001, 975 (C-O); 910, 860, 830, 820, 760, 740, 714, 660, 650, 630, 620 (CH _{Ar})
LXXII	3062 (CH _{Кап6}); 2606 (BH); 1767 (C=O); 1629 (C=N); 1595, 1503, 1490, 1480, 1431, 1390 (Ar); 1320, 1275, 1247, 1216, 1189, 1155, 1118, 1095, 1055, 1039, 993 (C-O); 905, 865, 840, 824, 802, 755, 730, 720, 640, 620 (CH _{Ar})
LXXIII	1624 (C=N); 1603, 1589, 1500, 1490, 1484, 1448, 1405, 1384 (Ar); 1320, 1256, 1216, 1170, 1130, 1093, 1042, 1000, 975, 960 (C-O); 931, 890, 860, 836, 821, 790, 730, 720, 640, 611, 590 (CH _{Ar})
LXXIV	1644 (C=N); 1620, 1600, 1586, 1520, 1503, 1444, 1412, 1370 (Ar); 1328, 1287, 1206, 1173, 1120, 1030, 1002, 970 (C-O); 880, 870, 819, 740, 730, 705, 631, 620, 590 (CH _{Ar})
LXXV	1622 (C=N); 1591, 1576, 1512, 1489, 1467, 1435, 1392, 1385 (Ar); 1335, 1320, 1273, 1238, 1214, 1165, 1138, 1066, 1025, 1003, 966 (C-O); 870, 835, 820, 810, 760, 740, 720, 670, 640, 630, 617 (CH _{Ar})
LXXVI	1622 (C=N); 1592, 1577, 1510, 1490, 1453, 1433, 1383 (Ar); 1330, 1314, 1271, 1234, 1215, 1160, 1135, 1080, 1022, 1001, 970 (C-O); 920, 880, 870, 830, 805, 760, 735, 695, 650, 630 (CH _{Ar})
LXXIX	3115 (CH _{Изокс.}); 1627 (C=N); 1610, 1585, 1573, 1495, 1445, 1400, 1380 (Ar); 949, 920, 864, 844, 826, 776, 764, 720, 691, 670 (CH _{Ar})
LXXX	3112 (CH _{Изокс.}); 1627 (C=N); 1618, 1592, 1568, 1509, 1492, 1446, 1402, 1380 (Ar); 946, 863, 855, 840, 820, 790, 771, 720, 690, 660 (CH _{Ar})
LXXXII	1765 (C=O); 1622 (C=N); 1605, 1590, 1581, 1504, 1495, 1488, 1377, 1356 (Ar); 1225, 197, 1156, 1071, 1020, 970 (C-O); 883, 838, 818, 765, 740, 720, 705, 645, 630 (CH _{Ar})
LXXXI	1762 (C=O); 1622 (C=N); 1608, 1578, 1512, 1441 (Ar); 1267, 1247,

V	1205, 1115, 1019, 970 (C-O); 885, 870, 830, 815, 790, 755, 740, 640, 620 (CH _{Ar})
LXXXVII	1758 (C=O); 1626 (C=N); 1587, 1506, 1464, 1417, 1390, 1372 (Ar); 1315, 1275, 1217, 1198, 1155, 1122, 1031, 970 (C-O); 920, 870, 831, 810, 790, 740, 730, 720, 670, 640, 620 (CH _{Ar})
LXXXVIII	1760 (C=O); 1626 (C=N); 1600, 1585, 1504, 1490, 1431, 1390, 1380 (Ar); 1311, 1275, 1270, 1217, 1190, 1160, 1119, 1040, 1002, 970 (C-O); 915, 865, 832, 760, 740, 720, 670, 620 (CH _{Ar})
XC	2617 (BH); 1764 (C=O); 1626 (C=N); 1598, 1580, 1502, 1480, 1420, 1380 (Ar); 1297, 1237, 1193, 1160, 1099, 1060, 1014, 1003 (C-O); 880, 860, 825, 790, 770, 755, 740, 710 (CH _{Ar})
XCII	2616 (BH); 1768 (C=O); 1626 (C=N); 1611, 1595, 1576, 1512, 1490, 1460, 1439 (Ar); 1317, 1277, 1260, 1246, 1201, 1172, 1155, 1126, 1099, 1017, 970 (C-O); 920, 890, 880, 860, 824, 775, 730, 720 (CH _{Ar})
XCV	2618 (BH); 1771 (C=O); 1627 (C=N); 1601, 1590, 1504, 1464, 1417, 1370 (Ar); 1320, 1278, 1238, 1194, 1151, 1121, 1033, 1003, 970 (C-O); 910, 860, 855, 829, 795, 760, 755, 730, 720, 710, 620 (CH _{Ar})
XCVI	2618 (BH); 1770 (C=O); 1626 (C=N); 1601, 1590, 1504, 1431, 1393 (Ar); 1320, 1277, 1237, 1189, 1156, 1120, 1040, 1003, 970 (C-O); 907, 870, 850, 829, 795, 760, 740, 730, 720, 620 (CH _{Ar})

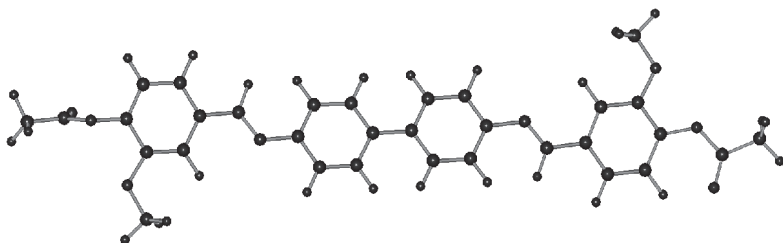


Рис. 56. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (XXXV),
теплота образования $H_f = -92.7$ кКал/моль; дипольный момент $D = 2.0$ Дб.

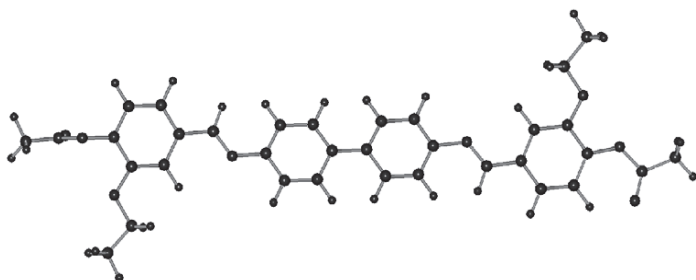
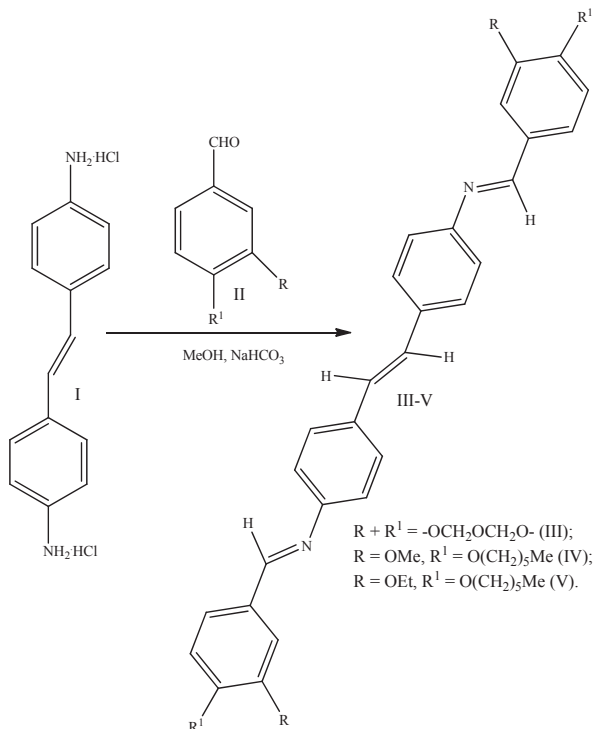


Рис. 57. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (LXI),
теплота образования $H_f = -101.7$ кКал/моль; дипольный момент $D = 2.1$ Дб.

7.13. Диазометины – производные *транс*-4,4¹-диаминостильбена

Дигидрохлорид *транс*-4,4¹-диаминостильбена (I) может служить удобным и доступным исходным соединением для синтеза диазометнов – (III-V) и получения тонких пленок на их основе.



(*E, E*)-*транс*-Диазометины (III-V) получали кипячением смеси 5 ммоль дигидрохлорида *транс*-4,4¹-диаминостильбена (I), 10 ммоль соответствующего бензальдегида (II) и 12 ммоль бикарбоната натрия в 50 мл абсолютного метанола в течение 1 ч. Выход соединений (III-V) составлял 88-92%.

(*E, E*)-*транс*-Диазометины (III-V). Раствор 5 ммоль дигидрохлорида *транс*-4,4¹-диаминостильбена (I), 10 ммоль соответствующего бензальдегида (II) и 12 ммоль бикарбоната натрия в 50 мл абсолютного метанола в течение 1 ч. После охлаждения реакционной смеси, образовавшиеся азометины отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, 2-3 раза промывали небольшим количеством (2-5 мл) холодного метанола и 5-7 раз (20-30 мл) дистиллированной водой, сушили на воздухе при 25-27°C в течение 3-4 сут.

Дигидрохлорид *транс*-4,4¹-диаминостильбена (I). Т. пл. > 300°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1611 (C=C); 1578, 1557, 1509, 1431 (Ar); 956, 940, 828, 760, 720, 640, 532 (CH_{Ar}).

(*E, E*)-*транс*-4,4¹-Этен-1,2-диил-бис[(*N*-бензо[*d*][1,3]диоксол-5-илметиле)]амин (III). Выход 90%, т. пл. 262-263°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624 (C=N); 1604, 1581, 1501, 1484, 1450, 1383 (Ar); 1260, 1224, 1210, 1170, 1110, 1096, 1042, 980, 961 (C-O); 929, 890, 865, 845, 815, 611, 580, 545, 520 (CH_{Ar}). Масс-спектр: m/z 474 [M]⁺. Найдено, %: C 76.19; H 4.78; N 5.62. C₃₀H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: C 75.94; H 4.67; N 5.90. *M* 474.51. Рис. 58.

(*E, E*)-*транс*-4,4¹-Этен-1,2-диил-бис[(*N*-4-гексилокси-3-метоксибензилиден)]амин (IV). Выход 88%, т. пл. 206-207°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620 (C=N); 1600, 1590, 1572, 1511, 1467, 1455, 1420, 1390 (Ar); 1329, 1271, 1234, 1138, 1127, 1060, 1031, 1004, 995, 970 (C-O); 930, 875, 860, 840, 815, 785, 740, 730, 620, 545 (CH_{Ar}). Масс-спектр: m/z 646 [M]⁺. Найдено, %: C 78.26; H 7.93; N 3.95. C₄₂H₅₀N₂O₄. Вычислено, %: C 77.98; H 7.79; N 4.33. *M* 646.86.

(*E, E*)-*транс*-4,4¹-Этен-1,2-диил-бис[(*N*-3-этоксигексилоксибензилиден)]амин (V). Выход 92%, т. пл. 202-203°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620 (C=N); 1600, 1590, 1573, 1512, 1468, 1434, 1390 (Ar); 1334, 1271, 1236, 1210, 1170, 1160, 1138, 1127, 1110, 1070, 1041, 995, 970 (C-O); 935, 905, 870, 860, 840, 830, 820, 745, 730, 620, 540 (CH_{Ar}). Масс-спектр: m/z 674 [M]⁺. Найдено, %: C 78.59; H 8.16; N 3.88. C₄₄H₅₄N₂O₄. Вычислено, %: C 78.30; H 8.06; N 4.15. *M* 674.91.

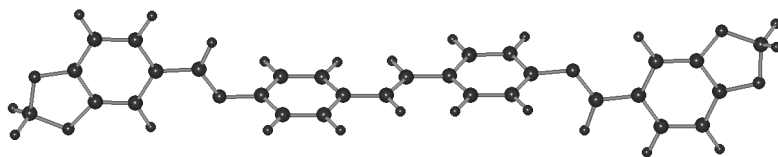


Рис. 58. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (III),
теплота образования $H_f = 27.7$ кКал/моль; дипольный момент $D = 0.5$ Дб.

7.14. Азометины – производные моноэтаноламина

Этаноламин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (2-аминоэтанол, моноэтаноламин, тривиальное название коламин) (I) – простейший стабильный аминспирт, вязкая маслянистая жидкость, смешивается с водой во всех отношениях, слабое основание. Молярная масса 61.08 г/моль, плотность 1.012 г/см³, т. пл. 10.3°C, т. кип. 172°C. Водные растворы этаноламина (I) обладают щелочной реакцией и хорошо поглощают кислые газы (двуокись углерода, диоксид серы, сероводород, газообразные и летучие тиолы), регенерируя их при повышении температуры; благодаря этому растворы этаноламина (I) широко используются в качестве абсорбента в различных процессах газоочистки (например, удаление примесей сероводорода, углекислоты и тиолов в нефтегазовой и нефтехимической промышленности) и разделения газов (в частности, абсорбция углекислоты из смеси газов в производстве водорода конверсией метана). Этианоламин (I) также является исходным веществом в промышленном синтезе таурина, является структурным компонентом холина – 2-оксиэтилтриметиламмония, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{OH}^-$.

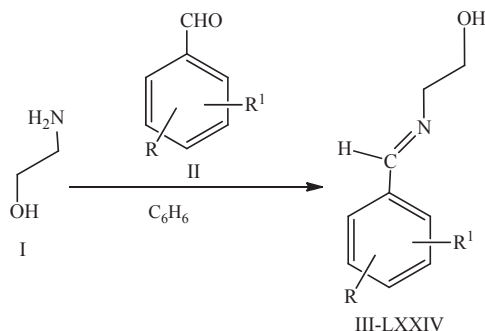
В организме из холина синтезируется важнейший нейромедиатор-передатчик нервного импульса – ацетилхолин $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)Me}]$ – нейромедиатор, осуществляющий нервно-мышечную передачу, а также основной нейромедиатор в парасимпатической нервной системе. Четвертичное аммониевое основание. В организме очень быстро разрушается специализированным ферментом – ацетилхолинэстеразой.

Периферическое мускариноподобное действие ацетилхолина проявляется в замедлении сердечных сокращений, расширении периферических кровеносных сосудов и понижении артериального давления, усилении перистальтики желудка и кишечника, сокращении мускулатуры бронхов, матки, желчного и мочевого пузыря, усилении секреции пищеварительных, бронхиальных, потовых и слёзных желез, миоэ. Миотический эффект связан с усилением сокращения круговой мышцы радужной оболочки, которая иннервируется постганглионарными холинергическими волокнами глазодвигательного нерва. Одновременно в результате сокращения ресничной мышцы и расслабления цинновой связки ресничного пояска наступает спазм аккомодации. Сужение зрачка, обусловленное действием ацетилхолина, сопровождается обычно понижением внутриглазного давления. Этот эффект частично объясняется тем, что при сужении зрачка и уплощении радужной оболочки расширяется шлеммов канал (венозный синус

склеры) и фонтанов пространства (пространства радужно-роговичного угла), что обеспечивает лучший отток жидкости из внутренних сред глаза. Не исключено, что в понижении внутриглазного давления принимают участие и другие механизмы. В связи со способностью снижать внутриглазное давление вещества, действующие подобно ацетилхолину (холиномиметики, антихолинэстеразные препараты), имеют широкое применение для лечения глаукомы. Следует учитывать, что при введении этих препаратов в конъюнктивальный мешок они всасываются в кровь и, оказывая резорбтивное действие, могут вызвать характерные для этих препаратов побочные явления. Следует также иметь в виду, что длительное (в течение ряда лет) применение миотических веществ может иногда привести к развитию стойкого (необратимого) миоза, образованию задних петехий и другим осложнениям, а длительное применение в качестве миотиков антихолинэстеразных препаратов может способствовать развитию катаракты. Ацетилхолину принадлежит также важная роль как медиатору ЦНС. Он участвует в передаче импульсов в разных отделах мозга, при этом малые концентрации облегчают, а большие — тормозят синаптическую передачу. Изменения в обмене ацетилхолина могут привести к нарушению функций мозга. Недостаток его во многом определяет клиническую картину такого опасного нейродегенеративного заболевания, как болезнь Альцгеймера. Некоторые центральнодействующие антагонисты ацетилхолина (*амизил*) являются психотропными препаратами (*атропин*). Передозировка антагонистов ацетилхолина может вызвать нарушения высшей нервной деятельности (оказывать галлюциногенный эффект и др.).

В настоящей главе описан метод получения функционально замещенных ароматических (*E*)-азометинов (III-LXXIV) — производных этаноламина (I) и функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (II) [166, 168, 169, 478]. Наличие в этих соединениях реакционноспособных гидроксильных групп позволяет проводить по ним дальнейшие целенаправленные химические модификации.

Функционально замещенные (*E*)-азометины (III-LXXIV) получали по стандартной методике — кипячением смеси (1 : 1) этаноламина (I) и соответствующего бензальдегида ванилинового ряда (II) в абсолютном бензоле в течение 30 мин. Целевые (*E*)-азометины были получены с выходом ~75-90%.



$R = R^1 = H$ (III); $R = H$, $2-R^1 = OH$ (IV), OEt (V), $OBu-H$ (VI), $OCH_2C_6H_5$ (VII), $4-R^1 = OH$ (VIII), OMe (IX), $OBu-H$ (X), $O(CH_2)_{14}Me$ (XI), $OCH_2C_6H_5$ (XII), CO_2H (XIII); $3-R = OMe$, $2-R^1 = OH$ (XIV), $OCH_2C_6H_5$ (XV); $2-R = 4-R^1 = OH$ (XVI), OEt (XVII), $OBu-H$ (XVIII), $OCH_2C_6H_5$ (XIX); $4-R = OMe$, $3-R^1 = OH$ (XX), OMe (XXI), OEt (XXII), $OBu-H$ (XXIII), $OCH_2C_6H_5$ (XXIV); $3-R = OMe$, $4-R^1 = OH$ (XXV), OEt (XXVI), $OCHMe_2$ (XXVII), $OBu-H$ (XXVIII), OCH_2CHMe_2 (XXIX), $O(CH_2)_2CHMe_2$ (XXX), $O(CH_2)_5Me$ (XXXI), $O(CH_2)_7Me$ (XXXII), $O(CH_2)_{14}Me$ (XXXIII), $OCH_2C\equiv CH$ (XXXIV), OC_7H_{13} -цикло (XXXV), $OCH_2C_6H_5$ (XXXVI), $OC(O)Me$ (XXXVII), $OC(O)Et$ (XVIII), $OC(O)Pr-H$ (XXXIX), $OC(O)CHMe_2$ (XL), $OC(O)CMe_3$ (XLI), $OC(O)(CH_2)_8Me$ (XLII), $OC(O)(CH_2)_{11}Me$ (XLIII), $OC(O)(CH_2)_{16}Me$ (XLIV), $OC(O)OMe$ (XLV), $OC(O)OEt$ (XLVI), $OC(O)C_6H_5$ (XLVII), $OC(O)C_6H_4Cl-2$ (XLVIII), $OC(O)CB_{10}H_{10}CH-M$ (XLIX); $3-R = OEt$, $4-R^1 = OH$ (L), OEt (LI), $OCHMe_2$ (LII), $OBu-H$ (LIII), $O(CH_2)_2CHMe_2$ (LIV), $O(CH_2)_5Me$ (LV), $O(CH_2)_7Me$ (LVI), $O(CH_2)_{14}Me$ (LVII), OC_7H_{13} -цикло (LVIII), $OCH_2C_6H_5$ (LIX), $OC(O)Me$ (LX), $OC(O)Et$ (LXI), $OC(O)Pr-H$ (LXII), $OC(O)CHMe_2$ (LXIII), $OC(O)CH_2CHMe_2$ (LXIV), $OC(O)CMe_3$ (LXV), $OC(O)OMe$ (LXVI), $OC(O)OEt$ (LXVII), $OC(O)C_6H_5$ (LXVIII), $OC(O)C_6H_4Me-4$ (LXIX), $OC(O)CB_{10}H_{10}CH-M$ (LXX), $3-R + 4-R^1 = OCH_2O$ (LXXI); $3-R = 4-R^1 = OH$ (LXXI), $OBu-H$ (LXXIII), $OCH_2C_6H_5$ (LXXIV).

Функционально замещенные (*E*)-азометины (III-LXXIV) представляют собой бесцветные или ярко-окрашенные кристаллические соединения или стекловидные аморфные вещества, они имеют четкие температуры плавления. Данные определения их элементного анализа и молекулярной массы представлены в **Таблице 55**. Строение соединений (III-LXXIV) также было подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Чистота полученных соединений (III-LXXIV), согласно данных ПМР спектроскопии, составляла $97\pm 1\%$.

Соединениям (III-LXXIV) приписана (*E*)-конфигурация на основании сравнения их ПМР спектров со спектрами родственных (*E*)-азометинов [168, 169] и данных работы [431]. В ИК спектрах функционально замещенных (*E*)-азометинов (III-LXXIV) присутствовали соответствующие характеристические полосы поглощения, подтверждающие их строение (Таблица 56) [168, 169, 234, 235]. В ПМР спектрах функционально замещенных (*E*)-азометинов (III-LXXIV), записанных в 5%-ных растворах в дейтерохлороформе или дейтеродиметилсульфоксиде, присутствовали следующие сигналы протонов (δ , м. д.), подтверждающие их строение [18, 19, 235, 480]: сигналы групп (MeO) проявлялись в виде синглетов в диапазоне 3.78-3.92 (3H); сигналы протонов группы (EtO) проявляются в виде триплета в интервале 0.90-1.30 м.д. (3H, Me) и квартета при 3.80-4.20 м.д. (2H, CH₂); (HC=N) – 8.40-8.70 с (1H), что указывает на их (*E*)-конфигурацию [431]; ароматические протоны – 6.60-8.20 м.д. Характеристический сигнал N(CH₂)₂O группы проявлялся в виде двух триплетов в области 3.60-3.90 м.д. (4H, 2CH₂).

Функционально замещенные (*E*)-азометины (III-LXXIV). Раствор 10 ммоль этилендиамина (I) и 10 ммоль соответствующего бензальдегида ванилинового ряда (II) в 30 мл абсолютного бензола кипятили 20-30 мин. При получении азометинов, содержащих сложноэфирные группы (XXXVII-XLIX, LX-LXX) к реакционной смеси добавляли 1-2 капли 96%-ной HCO₂H для предотвращения аммонолиза сложноэфирных групп. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10-15 ч при 0-5°C. Образовавшиеся азометины, после добавления 30 мл гексана, отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывали небольшим количеством (2-5 мл) гексана и сушили на воздухе.

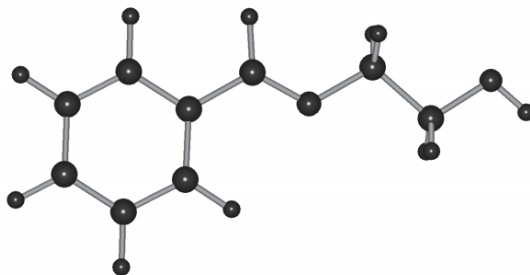


Рис. 59. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (III),
теплота образования $H_f = -5.6$ кКал/моль; дипольный момент $D = 0.4$ Дб.

Таблица 55. Свойства соединений (III-LXXIV).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			
			С	Н	N	Элемент
III	88	масло	72.71	7.48	8.97	—
IV	79	масло	65.78	6.77	8.17	—
V	75	49-50	68.60	7.89	6.86	—
VI	78	масло	70.82	8.74	6.02	—
VII	85	масло	75.65	6.86	5.11	—
VIII	90	171-172	65.83	6.80	8.32	—
IX	87	37-38	67.38	7.43	7.55	—
X	88	масло	70.81	8.82	6.10	—
XI	86	69-70	77.10	11.12	3.35	—
XII	85	54-55	75.52	6.81	5.03	—
XIII	90	73-74	62.59	5.80	6.99	—
XIV	89	72-73	61.90	6.66	6.86	—
XV	88	масло	71.87	6.83	4.65	—
XVI	85	117-118	59.66	6.12	7.73	—
XVII	89	74-75	66.13	8.23	5.61	—
XVIII	87	53-54	69.96	9.20	4.48	—
XIX	89	71-72	76.78	6.49	3.52	—
XX	87	108-109	61.66	6.57	6.90	—
XXI	76	83-84	63.47	7.20	6.42	—
XXII	89	63-64	64.84	7.61	6.00	—
XXIII	85	44-45	67.14	8.57	5.25	—
XXIV	81	87-88	71.88	6.79	4.60	—
XXV	80	43-44	61.76	6.83	7.11	—
XXVI	82	103-104	64.86	7.61	5.98	—
XXVII	79	масло	66.08	8.22	5.59	—
XXVIII	79	65-66	67.10	8.56	5.20	—
XXIX	84	73-74	67.24	8.35	5.51	—
XXX	87	47-48	68.07	8.82	5.06	—
XXXI	87	62-63	69.08	9.13	4.85	—
XXXII	90	70-71	70.65	9.46	4.44	—
XXXIII	81	72-73	74.28	10.85	3.19	—
XXXIV	86	129-130	67.21	6.36	5.76	—
XXXV	85	69-70	70.38	8.72	4.56	—
XXXVI	87	59-60	71.89	6.83	4.50	—
XXXVII	80	48-49	61.16	6.44	5.58	—
XXXVIII	77	масло	62.48	6.97	5.22	—
XXXIX	76	масло	63.72	7.35	4.95	—
XL	79	масло	63.75	7.09	5.11	—
XLI	80	93-94	64.87	7.72	4.76	—
XLII	76	34-35	69.10	9.13	3.70	—
XLIII	79	47-48	70.83	9.40	3.24	—
XLIV	81	50-51	73.15	10.45	2.78	—
XLV	80	масло	57.22	6.13	5.28	—
XLVI	80	масло	58.89	6.62	4.97	—
XLVII	85	63-64	68.76	5.54	4.29	—
XLVIII	81	69-70	61.47	4.98	3.89	Cl, 10.25
XLIX	83	101-102	43.10	6.42	3.54	B, 29.26

L	90	132-133	64.83	7.75	5.94	—
LI	85	61-62	66.12	8.14	5.53	—
LII	86	65-66	67.18	8.50	5.25	—
LIII	86	63-64	68.10	8.81	4.97	—
LIV	82	46-47	69.04	9.16	4.69	—
LV	83	48-49	69.65	9.25	4.26	—
LVI	83	56-57	71.37	9.88	4.04	—
LVII	85	54-55	74.82	10.96	3.08	—
LVIII	80	масло	71.16	9.03	4.21	—
LIX	84	104-105	72.65	7.18	4.30	—
LX	77	масло	62.39	6.75	5.32	—
LXI	75	масло	63.58	7.35	5.20	—
LXII	77	масло	64.77	7.62	4.73	—
LXIII	77	47-48	64.70	7.50	4.92	—
LXIV	76	масло	65.84	8.03	4.34	—
LXV	78	84-85	65.86	7.79	4.46	—
LXVI	76	масло	58.80	6.49	5.03	—
LXVII	77	масло	60.03	6.94	4.66	—
LXVIII	87	масло	69.35	6.26	4.15	—
LXIX	85	79-80	69.98	6.55	3.97	—
LXX	88	115-116	44.73	6.21	3.42	B, 28.22
LXXI	90	масло	62.45	5.93	7.20	—
LXXII	81	56-57	59.89	6.32	7.38	—
LXXIII	85	49-50	69.93	9.23	4.41	—
LXXIV	84	71-72	76.87	6.44	3.45	—

Продолжение таблицы 55

№	Формула	Вычислено, %				M	
		C	H	N	Элемент	[M ⁺]	вычислено
III	C ₉ H ₁₁ NO	72.46	7.43	9.39	—	149	149.19
IV	C ₉ H ₁₁ NO ₂	65.44	6.71	8.48	—	165	165.19
V	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	68.37	7.82	7.25	—	193	193.24
VI	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	70.56	8.65	6.33	—	221	221.30
VII	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	75.27	6.71	5.49	—	255	255.31
VIII	C ₉ H ₁₁ NO ₂	65.44	6.71	8.48	—	165	165.19
IX	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	67.02	7.31	7.82	—	179	179.22
X	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	70.56	8.65	6.33	—	221	221.30
XI	C ₂₄ H ₄₁ NO ₂	76.75	11.00	3.73	—	375	375.59
XII	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	75.27	6.71	5.49	—	255	255.31
XIII	C ₁₀ H ₁₁ NO ₃	62.17	5.74	7.25	—	193	193.20
XIV	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃	61.53	6.71	7.18	—	195	195.22
XV	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	71.56	6.71	4.91	—	285	285.34
XVI	C ₉ H ₁₁ NO ₃	59.66	6.12	7.73	—	—	181.19
XVII	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	65.80	8.07	5.90	—	237	237.29
XVIII	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃	69.59	9.28	4.77	—	293	293.40
XIX	C ₂₃ H ₂₃ NO ₃	76.43	6.41	3.88	—	361	361.43
XX	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃	61.53	6.71	7.18	—	195	195.22
XXI	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	63.14	7.23	6.69	—	209	209.24
XXII	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃	64.55	7.67	6.27	—	223	223.27
XXIII	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃	66.91	8.42	5.57	—	251	251.32

XXIV	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	71.56	6.71	4.91	—	285	285.34
XXV	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃	61.53	6.71	7.18	—	195	195.22
XXVI	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃	64.55	7.67	6.27	—	223	223.27
XXVII	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	65.80	8.07	5.90	—	237	237.29
XXVIII	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃	66.91	8.42	5.57	—	251	251.32
XXIX	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃	66.91	8.42	5.57	—	251	251.32
XXX	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃	67.90	8.74	5.28	—	265	265.35
XXXI	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃	68.79	9.02	5.01	—	279	279.37
XXXII	C ₁₈ H ₂₉ NO ₃	70.32	9.51	4.56	—	307	307.43
XXXIII	C ₂₅ H ₄₃ NO ₃	74.03	10.69	3.45	—	405	405.61
XXXIV	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	66.94	6.48	6.00	—	233	233.26
XXXV	C ₁₇ H ₂₅ NO ₃	70.07	8.65	4.81	—	291	291.39
XXXVI	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	71.56	6.71	4.91	—	285	285.34
XXXVII	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	60.75	6.37	5.90	—	237	237.25
XXXVIII	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	62.14	6.82	5.57	—	251	251.28
XXXIX	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63.38	7.22	5.28	—	265	265.30
XL	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63.38	7.22	5.28	—	265	265.30
XLI	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64.50	7.58	5.01	—	279	279.33
XLII	C ₂₀ H ₃₁ NO ₄	68.74	8.94	4.01	—	349	349.46
XLIII	C ₂₃ H ₃₇ NO ₄	70.55	9.52	3.58	—	391	391.54
XLIV	C ₂₈ H ₄₇ NO ₄	72.84	10.26	3.03	—	461	461.68
XLV	C ₁₂ H ₁₅ NO ₅	56.91	5.97	5.53	—	253	253.25
XLVI	C ₁₃ H ₁₇ NO ₅	58.42	6.41	5.24	—	267	267.11
XLVII	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	68.21	5.72	4.68	—	299	299.32
XLVIII	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₄	61.18	4.83	4.20	Cl, 10.62	333	333.77
XLIX	C ₁₃ H ₂₃ B ₁₀ NO ₄	42.73	6.34	3.83	B, 29.58	—	365.44
L	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃	64.55	7.67	6.27	—	223	223.27
LI	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	65.80	8.07	5.90	—	237	237.29
LII	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃	66.91	8.42	5.57	—	251	251.32
LIII	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃	67.90	8.74	5.28	—	265	265.35
LIV	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃	68.79	9.02	5.01	—	279	279.37
LV	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃	69.59	9.28	4.77	—	293	293.40
LVI	C ₁₉ H ₃₁ NO ₃	70.99	9.72	4.36	—	321	321.45
LVII	C ₂₆ H ₄₅ NO ₃	74.42	10.81	3.34	—	419	419.64
LVIII	C ₁₈ H ₂₇ NO ₃	70.79	8.91	4.59	—	305	305.41
LIX	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	72.22	7.07	4.68	—	299	299.36
LX	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	62.14	6.82	5.57	—	251	251.28
LXI	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63.38	7.22	5.28	—	265	265.30
LXII	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64.50	7.58	5.01	—	279	279.33
LXIII	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64.50	7.58	5.01	—	279	279.33
LXIV	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄	65.51	7.90	4.77	—	293	293.36
LXV	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄	65.51	7.90	4.77	—	293	293.36
LXVI	C ₁₃ H ₁₇ NO ₅	58.42	6.41	5.24	—	267	267.11
LXVII	C ₁₄ H ₁₉ NO ₅	59.78	6.81	4.98	—	281	281.30
LXVIII	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	68.99	6.11	4.47	—	313	313.35
LXIX	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69.71	6.47	4.28	—	327	327.37
LXX	C ₁₄ H ₂₅ B ₁₀ NO ₄	44.31	6.64	3.69	B, 28.49	—	379.46
LXXI	C ₁₀ H ₁₁ NO ₃	62.17	5.74	7.25	—	193	193.20
LXXII	C ₉ H ₁₁ NO ₃	59.66	6.12	7.73	—	—	181.19
LXXIII	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃	69.59	9.28	4.77	—	293	293.40
LXXIV	C ₂₃ H ₂₃ NO ₃	76.43	6.41	3.88	—	361	361.43

Таблица 56

Данные ИК спектров соединений (III-LXXIV).

№	ИК спектр, v, cm^{-1}
III	3364 (OH); 1645 (C=N); 1599, 1580, 1552, 1451, 1385 (Ar); 1314, 1068, 1041, 1024, 970 (C-O); 930, 910, 870, 756, 730, 694, 630, 615 (CH _{Ar}). Рис. 59.
IV	3363 (OH); 1633 (C=N); 1613, 1582, 1529, 1497, 1462, 1444, 1416, 1384 (Ar); 1340, 1279, 1216, 1190, 1151, 1066, 1045, 1028, 970 (C-O); 916, 880, 858, 759, 738, 660, 640, 570 (CH _{Ar})
V	3288 (OH); 1634 (C=N); 1601, 1580, 1492, 1480, 1460, 1450, 1382 (Ar); 1302, 1250, 1169, 1153, 1123, 1090, 1060, 1046, 970 (C-O); 927, 906, 895, 880, 869, 850, 840, 830, 795, 762, 640, 605, 555 (CH _{Ar})
VI	3282 (OH); 1638 (C=N); 1599, 1580, 1490, 1470, 1457, 1379 (Ar); 1340, 1297, 1288, 1246, 1225, 1161, 1130, 1111, 1056, 1044, 1025, 1009, 970 (C-O); 910, 875, 840, 800, 755, 660, 630, 610, 560 (CH _{Ar})
VII	3375 (OH); 1638 (C=N); 1600, 1580, 1486, 1453, 1375 (Ar); 1340, 1296, 1244, 1161, 1115, 1061, 1047, 1021, 970 (C-O); 920, 860, 798, 780, 754, 740, 697, 680, 640, 620 (CH _{Ar})
VIII	3427 (OH); 1641 (C=N); 1606, 1590, 1516, 1470, 1444, 1390, 1368 (Ar); 1306, 1287, 1260, 1237, 1219, 1169, 1120, 1060, 1043, 983 (C-O); 920, 870, 832, 810, 770, 720, 640, 585 (CH _{Ar})
IX	3373 (OH); 1645 (C=N); 1606, 1578, 1513, 1462, 1442, 1422, 1385 (Ar); 1341, 1308, 1254, 1170, 1115, 1063, 1030, 970 (C-O); 910, 868, 832, 770, 730, 640, 610, 590, 580 (CH _{Ar})
X	3373 (OH); 1644 (C=N); 1606, 1577, 1512, 1467, 1423, 1391 (Ar); 1307, 1251, 1170, 1110, 1067, 1040, 1026, 1010, 972 (C-O); 910, 870, 832, 810, 790, 760, 740, 680, 635, 620 (CH _{Ar})
XI	3182, 3416 (OH); 1656 (C=N); 1514, 1480, 1470, 1440, 1390, 1375, 1340 (Ar); 1315, 1300, 1259, 1176, 1120, 1095, 1073, 1045, 1020, 990, 980, 970 (C-O); 915, 870, 850, 827, 730, 630, 620 (CH _{Ar})
XII	3440 (OH); 1643 (C=N); 1605, 1576, 1511, 1460, 1455, 1450, 1430, 1387 (Ar); 1310, 1301, 1251, 1168, 1120, 1110, 1086, 1055, 1013, 970 (C-O); 930, 905, 860, 840, 830, 823, 749, 740, 699, 655, 640, 630, 540 (CH _{Ar})
XIII	3407 (OH); 1693 (C=O); 1640 (C=N); 1594, 1570, 1545, 1498, 1398, 1384 (Ar); 1316, 1290, 1267, 1204, 1153, 1130, 1075, 1018, 990, 970 (C-O); 920, 870, 860, 818, 769, 689, 538 (CH _{Ar})
XIV	3385, 3169 (OH); 1646 (C=N); 1608, 1537, 1511, 1470, 1442, 1398, 1375 (Ar); 1339, 1229, 1205, 1166, 1080, 1070, 1026, 962 (C-O); 920, 890, 880, 870, 848, 790, 742, 718, 660, 610, 570, 540 (CH _{Ar})
XV	3373 (OH); 1639 (C=N); 1581, 1497, 1478, 1454, 1440, 1376 (Ar); 1338, 1306, 1270, 1241, 1181, 1081, 1013, 975 (C-O); 925, 917, 863, 788, 753, 740, 699, 640, 610, 590, 550 (CH _{Ar})
XVI	3387, 3278 (OH); 1644 (C=N); 1601, 1542, 1503, 1454, 1442, 1356 (Ar); 1211, 1145, 1104, 1060, 1020, 977 (C-O); 900, 841, 795, 768, 690, 680, 607 (CH _{Ar})
XVII	3340, 3207 (OH); 1637 (C=N); 1606, 1581, 1507, 1473, 1433, 1393, 1389 (Ar); 1330, 1299, 1268, 1210, 1184, 1132, 1112, 1090, 1071, 1044, 990 (C-O); 910, 880, 860, 840, 815, 760, 740, 720, 640, 630, 605, 581 (CH _{Ar})
XVIII	3360, 3196 (OH); 1634 (C=N); 1615, 1577, 1503, 1469, 1436, 1390, 1386 (Ar); 1340, 1309, 1304, 1276, 1215, 1193, 1140, 1125, 1090, 1080, 1060, 1054, 1028, 934 (C-O); 906, 873, 860, 855, 840, 830, 791, 740, 730, 635, 606, 590 (CH _{Ar})
XIX	3413 (OH); 1636 (C=N); 1605, 1580, 1501, 1455, 1429, 1377 (Ar); 1290, 1265, 1219, 1170, 1118, 1041, 1026, 1010, 970 (C-O); 915, 905, 870, 850, 826, 804, 760, 736, 694, 650, 620, 610 (CH _{Ar})

XX	1655 (C=N); 1605, 1592, 1580, 1532, 1513, 1444, 1405 (Ar); 1327, 1302, 1274, 1262, 1221, 1173, 1135, 1121, 1103, 1061, 1050, 1022, 963 (C-O); 920, 878, 865, 830, 810, 793, 759, 730, 690, 680, 630, 625, 610, 605, 590 (CH _{Ar})
XXI	3390, 3254 (OH); 1643 (C=N); 1600, 1586, 1516, 1463, 1445, 1422, 1392 (Ar); 1332, 1269, 1244, 1199, 1190, 1163, 1144, 1057, 1023, 970 (C-O); 925, 880, 815, 748, 730, 640, 610, 580 (CH _{Ar})
XXII	3405, 3259 (OH); 1640 (C=N); 1601, 1584, 1515, 1478, 1434, 1397, 1385 (Ar); 1341, 1267, 1239, 1198, 1172, 1137, 1113, 1060, 1044, 1023, 1004, 970 (C-O); 920, 910, 899, 880, 835, 810, 805, 770, 761, 740, 670, 640, 630, 615, 590 (CH _{Ar})
XXIII	3406, 3262 (OH); 1643(C=N); 1599, 1585, 1514, 1463, 1434, 1397, 1382 (Ar); 1342, 1266, 1240, 1169, 1136, 1099, 1061, 1025, 970 (C-O); 930, 907, 875, 806, 800, 780, 770, 740, 680, 640, 630, 615, 590 (CH _{Ar})
XXIV	3386 (OH); 1646 (C=N); 1598, 1583, 1525, 1517, 1460, 1443, 1429, 1383 (Ar); 1331, 1265, 1234, 1220, 1165, 1140, 1069, 1040, 1020, 1011, 970 (C-O); 920, 905, 880, 840, 820, 807, 795, 780, 743, 696, 680, 625, 620, 601, 560 (CH _{Ar})
XXV	3380, 3150 (OH); 1650 (C=N); 1592, 1514, 1465, 1425, 1366 (Ar); 1331, 1280, 1234, 1202, 1162, 1125, 1064, 1022, 966 (C-O); 900, 863, 821, 780, 744, 729, 635, 609, 574 (CH _{Ar})
XXVI	3188 (OH); 1644 (C=N); 1605, 1584, 1514, 1480, 1464, 1445, 1425, 1392, 1370 (Ar); 1340, 1269, 1241, 1201, 1168, 1138, 1090, 1066, 1050, 1040, 1032, 970, 965 (C-O); 930, 896, 870, 860, 795, 750, 730, 660, 640, 620, 580 (CH _{Ar})
XXVII	3363 (OH); 1643 (C=N); 1600, 1583, 1510, 1466, 1457, 1421, 1385 (Ar); 1327, 1267, 1236, 1198, 1165, 1137, 1110, 1066, 1034, 952 (C-O); 905, 872, 860, 812, 775, 745, 730, 640, 620, 570 (CH _{Ar})
XXVIII	3374, 3249 (OH); 1641 (C=N); 1602, 1584, 1514, 1470, 1450, 1424, 1390, 1385 (Ar); 1342, 1272, 1241, 1205, 1170, 1140, 1098, 1059, 1040, 1030, 1006, 970 (C-O); 905, 876, 805, 790, 749, 670, 630, 620, 580 (CH _{Ar})
XXIX	3383, 3229 (OH); 1643 (C=N); 1605, 1595, 1585, 1514, 1469, 1424, 1396, 1385 (Ar); 1345, 1272, 1239, 1200, 1170, 1138, 1098, 1058, 1026, 970 (C-O); 930, 910, 903, 878, 840, 799, 750, 735, 680, 655, 635, 620, 580 (CH _{Ar})
XXX	3420, 3301, 3254 (OH); 1645 (C=N); 1600, 1585, 1513, 1469, 1450, 1421, 1394 (Ar); 1344, 1270, 1239, 1200, 1169, 1138, 1108, 1097, 1065, 1053, 1034, 1002, 979 (C-O); 930, 920, 901, 876, 870, 810, 804, 790, 749, 730, 705, 640, 630, 625, 580 (CH _{Ar})
XXXI	3388, 3206 (OH); 1642 (C=N); 1600, 1585, 1514, 1475, 1468, 1424, 1397, 1380 (Ar); 1340, 1268, 1241, 1203, 1169, 1136, 1098, 1060, 1028, 996 (C-O); 910, 880, 804, 749, 720, 705, 660, 635, 620, 580 (CH _{Ar})
XXXII	3370, 3243 (OH); 1643 (C=N); 1602, 1585, 1514, 1471, 1460, 1424, 1396, 1385 (Ar); 1340, 1271, 1237, 1210, 1173, 1142, 1099, 1059, 1040, 1028, 998, 971 (C-O); 902, 880, 814, 796, 755, 745, 726, 680, 630, 615, 580 (CH _{Ar})
XXXIII	3370, 3230 (OH); 1637 (C=N); 1601, 1584, 1518, 1471, 1424, 1389 (Ar); 1339, 1330, 1275, 1210, 1190, 1170, 1141, 1070, 1051, 1035, 1022, 1009, 980 (C-O); 910, 870, 830, 803, 760, 716, 640, 620 (CH _{Ar})
XXXIV	3398 (OH); 3278 (≡C-H); 2121 (C≡C); 1638 (C=N); 1598, 1586, 1511, 1468, 1450, 1421, 1396, 1370 (Ar); 1340, 1282, 1263, 1223, 1199, 1166, 1144, 1098, 1071, 1044, 1022, 1013, 980 (C-O); 94, 904, 874, 830, 805, 770, 750, 740, 685, 648, 620, 590 (CH _{Ar})
XXXV	3405, 3136 (OH); 1641 (C=N); 1599, 1581, 1511, 1462, 1452, 1420, 1398, 1365 (Ar); 1338, 1269, 1237, 1194, 1165, 1137, 1100, 1063, 1030, 1010, 1000, 980

	(C-O); 912, 880, 805, 760, 740, 730, 635, 625, 590 (CH _{Ar})
XXXVI	3392, 3211 (OH); 1636 (C=N); 1602, 1583, 1512, 1463, 1422, 1389, 1359 (Ar); 1341, 1266, 1236, 1199, 1167, 1137, 1100, 1090, 1058, 1035, 1010, 980 (C-O); 920, 905, 873, 860, 813, 804, 755, 700, 730, 714, 590, 580 (CH _{Ar})
XXXVII	3378 (OH); 1766 (C=O); 1648 (C=N); 1600, 1593, 1510, 1465, 1422, 1385, 1372 (Ar); 1288, 1274, 1213, 1197, 1155, 1121, 1066, 1030 (C-O); 903, 860, 832, 781, 740, 732, 665, 633, 610, 585 (CH _{Ar})
XXXVIII	3304 (OH); 1763 (C=O); 1646 (C=N); 1594, 1512, 1464, 1420, 1381 (Ar); 1338, 1310, 1290, 1274, 1197, 1155, 1129, 1073, 1032, 980 (C-O); 907, 886, 871, 826, 780, 740, 730, 630, 610, 590 (CH _{Ar})
XXXIX	3306 (OH); 1762 (C=O); 1646 (C=N); 1595, 1512, 1465, 1420, 1382 (Ar); 1338, 1311, 1290, 1274, 1198, 1153, 1129, 1073, 1032, 980 (C-O); 905, 887, 872, 826, 780, 742, 730, 630, 612, 590 (CH _{Ar})
XL	3311 (OH); 1761 (C=O); 1649 (C=N); 1592, 1515, 1466, 1431, 1387 (Ar); 1336, 1290, 1270, 1207, 1156, 1127, 1074, 1032 (C-O); 866, 825, 780, 740, 730, 634, 590 (CH _{Ar})
XLI	3409, 3289 (OH); 1750 (C=O); 1652 (C=N); 1602, 1589, 1517, 1480, 1460, 1420, 1397, 1366 (Ar); 1316, 1290, 1278, 1239, 1202, 1165, 1129, 1064, 1033 (C-O); 909, 897, 868, 848, 825, 790, 770, 760, 740, 720, 640, 613, 590 (CH _{Ar})
XLII	3297, 3210 (OH); 1763 (C=O); 1643 (C=N); 1600, 1557, 1510, 1465, 1419, 1383, 1366 (Ar); 1278, 1225, 1208, 1160, 1140, 1123, 1103, 1063, 1033 (C-O); 920, 876, 829, 801, 785, 750, 722, 630, 620, 690 (CH _{Ar})
XLIII	3295, 3220 (OH); 1761 (C=O); 1643 (C=N); 1595, 1560, 1510, 1466, 1420, 1379 (Ar); 1320, 1288, 1276, 1220, 1201, 1160, 1123, 1070, 1050, 1033 (C-O); 910, 868, 830, 780, 740, 730, 721, 630, 615, 590 (CH _{Ar})
XLIV	3380, 3301 (OH); 1737 (C=O); 1643 (C=N); 1593, 1561, 1515, 1467, 1426, 1378 (Ar); 1335, 1278, 1240, 1213, 1168, 1125, 1063, 1031 (C-O); 875, 825, 780, 720, 670, 635, 615, 587 (CH _{Ar})
XLV	3357 (OH); 1749 (C=O); 1644 (C=N); 1602, 1558, 1510, 1465, 1418, 1383, 1366 (Ar); 1278, 1224, 1208, 1160, 1140, 1123, 1103, 1062, 1033 (C-O); 920, 877, 829, 801, 785, 750, 722, 630, 622, 690 (CH _{Ar})
XLVI	3357 (OH); 1748 (C=O); 1644 (C=N); 1604, 1558, 1510, 1463, 1418, 1383, 1366 (Ar); 1278, 1224, 1208, 1160, 1142, 1123, 1103, 1062, 1035 (C-O); 920, 877, 829, 801, 785, 750, 722, 630, 624, 690 (CH _{Ar})
XLVII	3363, 3274 (OH); 1732 (C=O); 1647 (C=N); 1601, 1584, 1510, 1491, 1465, 1442, 1421, 1378 (Ar); 1315, 1266, 1202, 1155, 1120, 1081, 1062, 1026 (C-O); 901, 873, 823, 810, 780, 751, 720, 708, 676, 630, 615 (CH _{Ar})
XLVIII	3416, 3220 (OH); 1749 (C=O); 1639 (C=N); 1591, 1507, 1465, 1459, 1440, 1419, 1395 (Ar); 1330, 1315, 1271, 1234, 1205, 1160, 1129, 1089, 1075, 1032, 980 (C-O); 895, 871, 823, 785, 752, 739, 680, 655, 620, 610 (CH _{Ar})
XLIX	3377, 3248 (OH); 3065 (CH _{Карборан.}); 2608 (BH); 1763 (C=O); 1643 (C=N); 1604, 1508, 1466, 1450, 1420, 1381 (Ar); 1312, 1278, 1253, 1199, 1158, 1120, 1095, 1056, 1027, 993 (C-O); 930, 915, 895, 872, 865, 840, 803, 780, 740, 729, 710, 680, 630, 618 (CH _{Ar})
L	3294, 3254 (OH); 1656 (C=N); 1587, 1519, 1495, 1455, 1422, 1371 (Ar); 1328, 1275, 1235, 1221, 1188, 1128, 1110, 1100, 1070, 1043, 1030, 991 (C-O); 931, 900, 875, 859, 835, 822, 756, 705, 614, 602, 573 (CH _{Ar})
LI	3396, 3271 (OH); 1637 (C=N); 1606, 1595, 1582, 1518, 1470, 1460, 1434, 1379, 1380 (Ar); 1340, 1330, 1270, 1238, 1178, 1132, 1110, 1095, 1061, 1043, 1005, 970 (C-O); 930, 910, 900, 880, 840, 799, 760, 660, 620, 590 (CH _{Ar})
LII	3260, 3246 (OH); 3096, 3055, 3030, 3000 (CH _{Ar}); 1642 (C=N); 1605, 1590,

	1582, 1516, 1476, 1460, 1445, 1434, 1399, 1385, 1371 (Ar); 1343, 1335, 1270, 1237, 1185, 1171, 1136, 1109, 1099, 1062, 1046, 1002, 970, 956 (C-O); 920, 908, 898, 877, 860, 835, 799, 780, 760, 680, 630, 615, 595 (CH _{Ar})
LIII	3394, 3261 (OH); 1641 (C=N); 1605, 1584, 1516, 1477, 1434, 1399, 1385 (Ar); 1342, 1269, 1239, 1176, 1136, 1097, 1062, 1044, 1028, 1004, 969 (C-O); 920, 908, 892, 880, 824, 797, 765, 678, 612, 592 (CH _{Ar})
LIV	3420, 3297, 3258 (OH); 1638 (C=N); 1600, 1582, 1515, 1477, 1465, 1433, 1395, 1380 (Ar); 1342, 1271, 1238, 1177, 1134, 1090, 1058, 1046, 1002, 977 (C-O); 920, 910, 890, 877, 830, 810, 803, 790, 755, 715, 650, 615, 590 (CH _{Ar})
LV	3420, 3301, 3254 (OH); 1641 (C=N); 1596, 1584, 1515, 1467, 1434, 1396, 1382 (Ar); 13310, 1274, 1238, 1181, 1137, 1063, 1044, 996, 970 (C-O); 930, 920, 910, 895, 880, 830, 810, 800, 755, 740, 730, 710, 700, 670, 640, 620, 610, 595 (CH _{Ar})
LVI	3365, 3240 (OH); 1640 (C=N); 1604, 1583, 1515, 1472, 1440, 1435, 1398, 1385 (Ar); 1340, 1273, 1238, 1180, 1138, 1120, 1099, 1060, 1043, 997, 970 (C-O); 920, 906, 895, 880, 840, 810, 792, 760, 720, 680, 630, 610, 595 (CH _{Ar})
LVII	3377, 3288 (OH); 1643 (C=N); 1602, 1585, 1516, 1490, 1467, 1435, 1390, 1380 (Ar); 1240, 1275, 1240, 1180, 1138, 1115, 1095, 1059, 1040, 1030, 1020, 990, 970 (C-O); 920, 910, 890, 870, 820, 810, 797, 780, 760, 740, 720, 620, 590 (CH _{Ar})
LVIII	3410, 3379, 3270 (OH); 1643 (C=N); 1599, 1580, 1509, 1480, 1460, 1433, 1392, 1380 (Ar); 1327, 1310, 1265, 1234, 1174, 1136, 1060, 1043, 1030, 1001, 976 (C-O); 910, 890, 873, 830, 809, 760, 745, 640, 630, 618, 590 (CH _{Ar})
LIX	3395, 3253 (OH); 3091, 3066, 3035, 3002 (CH _{Ar}); 1639 (C=N); 1598, 1582, 1513, 1480, 1470, 1454, 1432, 1389 (Ar); 1335, 1268, 1234, 1178, 1134, 1110, 1090, 1080, 1059, 1044, 998, 970 (C-O); 920, 910, 890, 880, 860, 830, 810, 800, 754, 743, 697, 660, 635, 612, 601, 580 (CH _{Ar})
LX	3365 (OH); 1766 (C=O); 1647 (C=N); 1602, 1593, 1510, 1465, 1422, 1385, 1372 (Ar); 1288, 1274, 1213, 1197, 1154, 1121, 1066, 1030 (C-O); 903, 860, 832, 781, 740, 735, 665, 633, 610, 585 (CH _{Ar})
LXI	3306 (OH); 1764 (C=O); 1646 (C=N); 1594, 1514, 1464, 1420, 1381 (Ar); 1338, 1310, 1290, 1274, 1197, 1155, 1129, 1073, 1034, 980 (C-O); 907, 886, 871, 826, 782, 740, 730, 630, 610, 590 (CH _{Ar})
LXII	3306 (OH); 1762 (C=O); 1646 (C=N); 1596, 1512, 1464, 1420, 1382 (Ar); 1338, 1311, 1290, 1274, 1198, 1153, 1129, 1074, 1032, 980 (C-O); 905, 887, 874, 826, 780, 742, 730, 630, 612, 590 (CH _{Ar})
LXIII	3304 (OH); 1763 (C=O); 1646 (C=N); 1594, 1515, 1464, 1422, 1381 (Ar); 1338, 1310, 1290, 1275, 1197, 1153, 1130, 1073, 1034, 980 (C-O); 907, 886, 871, 825, 782, 740, 732, 630, 610, 590 (CH _{Ar})
LXIV	3306 (OH); 1764 (C=O); 1644 (C=N); 1596, 1515, 1464, 1422, 1382 (Ar); 1338, 1312, 1290, 1275, 1198, 1153, 1129, 1074, 1032, 980 (C-O); 905, 887, 875, 826, 780, 742, 730, 630, 613, 590 (CH _{Ar})
LXV	3385, 3234 (OH); 1749 (C=O); 1653 (C=N); 1594, 1518, 1480, 1462, 1426, 1401, 1367 (Ar); 1335, 1313, 1297, 1279, 1238, 1213, 1171, 1130, 1096, 1063, 1043, 976 (C-O); 912, 893, 877, 848, 820, 780, 760, 620, 610, 590 (CH _{Ar})
LXVI	3358 (OH); 1749 (C=O); 1644 (C=N); 1600, 1555, 1510, 1464, 1418, 1384, 1366 (Ar); 1278, 1224, 1206, 1160, 1140, 1121, 1103, 1062, 1030 (C-O); 920, 877, 829, 802, 785, 750, 724, 630, 622, 690 (CH _{Ar})

LXVII	3357 (OH); 1748 (C=O); 1644 (C=N); 1603, 1558, 1511, 1463, 1418, 1383, 1364 (Ar); 1278, 1224, 1208, 1162, 1142, 1122, 1103, 1062, 1035 (C-O); 920, 878, 829, 801, 784, 750, 724, 630, 622, 690 (CH _{Ar})
LXVIII	3343 (OH); 1743 (C=O); 1645 (C=N); 1600, 1590, 1510, 1490, 1480, 1455, 1432, 1392 (Ar); 1325, 1313, 1264, 1202, 1167, 1121, 1080, 1060, 1042, 1024, 1003, 970 (C-O); 910, 872, 810, 790, 770, 740, 709, 690, 680, 630, 620, 585 (CH _{Ar})
LXIX	3387, 3249 (OH); 1736 (C=O); 1650 (C=N); 1610, 1590, 1511, 1499, 1380, 1431, 1387 (Ar); 1312, 1269, 1252, 1199, 1179, 1163, 1119, 1080, 1065, 1033, 1018, 990, 985 (C-O); 913, 887, 875, 840, 820, 810, 790, 760, 744, 712, 690, 636, 591, 580 (CH _{Ar})
LXX	3363, 3275 (OH); 3063 (CH _{Карборан.}); 2611 (BH); 1756 (C=O); 1649 (C=N); 1601, 1514, 1485, 1441, 1428, 1397, 1380 (Ar); 1317, 1296, 1254, 1197, 1169, 1120, 1097, 1060, 1037, 996, 980 (C-O); 922, 908, 890, 864, 845, 830, 825, 805, 780, 735, 726, 710, 680, 640, 611, 585 (CH _{Ar})
LXXI	3279 (OH); 1645 (C=N); 1604, 1499, 1483, 1446, 1390 (Ar); 1330, 1255, 1210, 1190, 1180, 1120, 1093, 1056, 1034, 1025, 970 (C-O); 926, 900, 872, 865, 822, 790, 730, 717, 612, 590, 580 (CH _{Ar})
LXXII	3290, 3350 (OH); 1651 (C=N); 1599, 1505, 1464, 1423 (Ar); 1328, 1280, 1262, 1239, 1212, 1181, 1122, 1061, 1024, 970 (C-O); 867, 820, 739, 670, 649, 610, 576 (CH _{Ar})
LXXIII	3345, 3259 (OH); 1639 (C=N); 1599, 1583, 1516, 1467, 1434, 1396, 1382 (Ar); 1340, 1274, 1260, 1238, 1179, 1137, 1095, 1058, 1039, 1027, 1012, 990, 968 (C-O); 920, 907, 877, 865, 840, 820, 802, 770, 740, 670, 617, 592 (CH _{Ar})
LXXIV	3404, 3165 (OH); 1644 (C=N); 1601, 1578, 1512, 1470, 1455, 1427, 1390, 1380, 1360 (Ar); 1340, 1325, 1263, 1236, 1230, 1219, 1171, 1132, 1090, 1062, 1050, 1030, 1004, 978 (C-O); 930, 920, 904, 870, 860, 845, 799, 770, 747, 730, 702, 690, 640, 620, 611, 590, 583 (CH _{Ar}). Рис. 60.

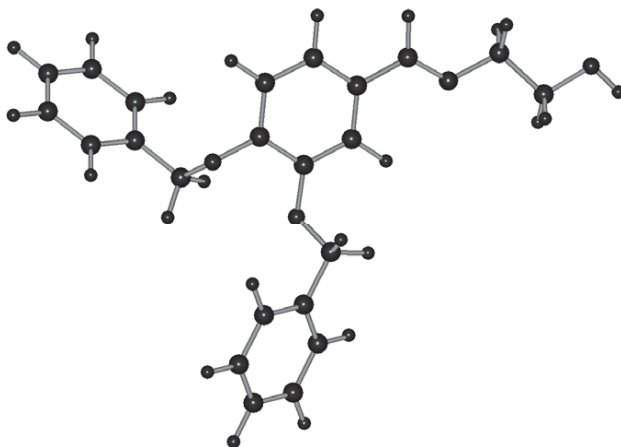
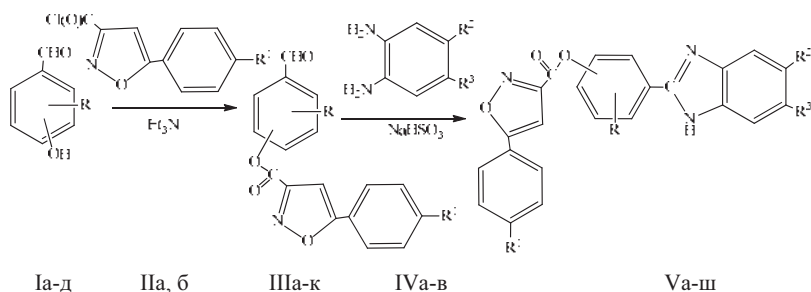


Рис. 60. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (LXXIV),
теплота образования $H_f = -19.6$ кКал/моль; дипольный момент $D = 0.6$ Дб.

7.15. Изоксазолсодержащие 1*H*-бензимидазолы

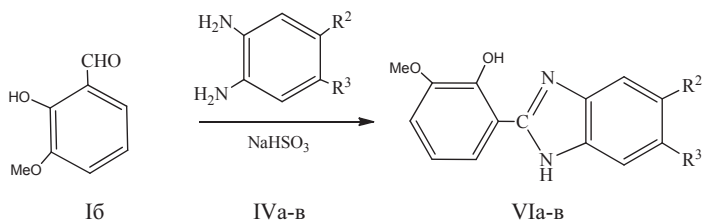
Разработан метод синтеза изоксазолсодержащих 1*H*-бензимидазолов (Va-ш) путем окислительной конденсации замещенных безальдегидов ванилинового ряда (IIIa-к) с 1,2-фенилендиамином и его гомологами (IVa-в) в присутствии мягкого селективного окислителя – кислого сульфита натрия в среде ДМФА при 80°C. Использовалось стехиометрическое соотношение реагентов [5 ммоль – (IIIa-д), 5 ммоль – (IVa-в) и 1.67 ммоль NaHSO₃], время протекания реакции – 2 ч.



I, R = H, 4-(OH) (а), 2-(OH), 3-(OMe) (б), 3-(OH), 4-(OMe) (в), 3-(OMe), 4-(OH) (г), 3-(OEt), 4-(OH) (д); II, R¹ = H (а), Me (б); III, R¹ = H, R = H, 4-(OH) (а), 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 (а), R² = H, R³ = Me (б), R² = R³ = Me (в); V, R = R¹ = R² = R³ = H, 4-(OAc) (а), 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 гомолагами (IVa-в) образуют 1*H*-бензимидазолы (Va-ш) с выходом 70-85%. Следует отметить, что изоксазолсодержащие 1*H*-бензимидазолы образуются только из производных 4-гидроксибензальдегида (Ia), изованилина (Iв), ванилина (Iг) и ваниляля (Iд). 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%.



VI, $R^2 = R^3 = H$ (а), $R^2 = Me$, $R^3 = H$ (б), $R^2 = R^3 = Me$ (в).

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, по-видимому, в результате стерических причин.

Полученные соединения (IIIa-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 57).

В ИК спектрах изоксазолсодержащих альдегидов (IIIa-к) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{изокс}}$ – 3129 \pm 5; $\text{CH}_{\text{аром}}$ – 3080 \pm 5, 3060 \pm 5, 3010 \pm 5; $\text{CH}_{\text{алкил}}$ – 2950 \pm 5, 2920 \pm 5, 2850 \pm 5; $\text{C=O}_{\text{эфирн}}$ – 1745 \pm 10; $\text{C=O}_{\text{альд}}$ – 1697 \pm 5; C=C , C=N – 1598 \pm 5, 1572 \pm 5, 1502 \pm 5, 1439 \pm 5; C-O – 1241 \pm 5, 1211 \pm 5, 1155 \pm 5, 1124 \pm 5. В спектрах изоксазолсодержащих 1*H*-бензимидазолов (Va-ш) – полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{изокс}}$ – 3135 \pm 5; $\text{CH}_{\text{аром}}$ – 3060 \pm 10, 3030 \pm 5; $\text{CH}_{\text{алкил}}$ – 2980 \pm 5, 2925 \pm 5, 2860 \pm 5; $\text{C=O}_{\text{эфирн}}$ – 1760 \pm 10; C=C , C=N – 1600 \pm 10, 1580 \pm 5, 1500 \pm 10, 1445 \pm 5; C-O – 1250 \pm 15, 1220 \pm 15, 1160 \pm 15, 1104 \pm 15, 1030 \pm 10, 988 \pm 10; $\text{CH}_{\text{аром}}$ – 850 \pm 10, 810 \pm 10, 755 \pm 10, 740 \pm 10. В спектрах 2-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-6-метоксифенолов (VIa-в) – полосы поглощения (ν , см^{-1}

¹): OH – 3260±28; CH_{аром} – 3065±5, 3030±5, 3004±5; CH_{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; CH_{аром} – 802±5, 780±5, 734±5.

В спектрах ЯМР ¹H соединений (IIIа-к) присутствовали следующие характерные сигналы протонов, подтверждающие их строение (δ, м.д.): 3.9±0.2 с (3H, MeO) (IIIб-г, ж-и, VIа-в); 1.4±0.1 т (3H, Me), 4.2±0.1 кв (2H, CH₂O) (IIIд, к); 2.4±0.1 с (3H, Me) (IIIе-к); 7.1±0.2 с (1H, CH_{изокс}), 6.8–8.1 м (H_{аром}), 10.1±0.2 с (1H, CHO). В спектрах 1H-бензимидазолов (Va-ш, VIа-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 (IIIа-к, Va-ш, VIа-в) представляют интерес для исследования их биологической активности и в качестве потенциальных лигандов для получения металлокомплексов.

Изоксазолсодержащие бензальдегиды (IIIа-к). 10 ммоль альдегида (Iа-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 (IIа, 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 NaHCO₃ (по 200 мл). Оставшийся на фильтре после отмывки Et₃NHCl целевые продукты (IIIа-к) сушили на воздухе при температуре 25-30°C 2-3 сут.

Изоксазолсодержащие 1H-бензимидазолы (Va-ш) и 2-(1H-бензимидазол-2-ил)-6-метоксифенолы (VIа-в). Смесь 5 ммоль замещенного бензальдегида (Iб, IIIа-к), 5 ммоль диамина (IVа-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, VIа-в) отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при температуре 20-23°C в течении 5-7 сут. Окончательную очистку 1H-бензимидазолов (Va-ш, VIа-в) проводили кристаллизацией из смеси бензола и гексана.

Таблица 57.

Свойства соединений (IIIa-к, Va-ш, VIa-в).

№	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Формула
			С	Н	Н	
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
IIIз	90	133-134	67.99	4.58	3.70	C ₁₉ H ₁₅ NO ₅
IIIи	88	159-160	68.01	4.55	3.79	C ₁₉ H ₁₅ NO ₅
IIIк	86	134-135	68.67	5.05	3.62	C ₂₀ H ₁₇ NO ₅
Va	56	110-111	72.88	4.13	10.67	C ₂₃ H ₁₅ N ₃ O ₃
Vб	58	120-121	70.36	4.29	9.94	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₄
Vв	55	117-118	70.45	4.28	9.99	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₄
Vг	60	111-112	70.96	4.58	9.60	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Vд	57	168-169	73.23	4.50	10.16	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₃
Ve	57	119-120	71.04	4.73	9.35	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Vж	58	113-114	70.95	4.44	9.62	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Vз	59	91-92	71.52	4.95	9.21	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Vи	59	113-114	73.34	4.56	10.05	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₃
Vк	57	127-128	71.06	4.67	9.55	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Vл	60	128-129	70.92	4.73	9.65	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Vм	55	107-108	71.65	5.04	8.98	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Vн	58	110-111	73.57	4.86	9.87	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₃
Vo	57	125-126	71.42	5.02	9.03	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Vп	56	93-94	71.38	4.67	9.10	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Vр	56	122-123	71.89	5.34	8.92	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄
Vс	58	127-128	73.59	4.85	9.72	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₃
Vт	57	145-146	71.56	4.99	9.12	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Vу	57	135-136	71.44	5.07	8.98	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄
Vф	56	127-128	72.00	5.04	8.89	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄
Vх	59	171-172	74.03	5.19	9.56	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₃
Vц	60	134-135	71.74	5.25	8.97	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄
Vч	58	143-144	71.89	5.23	8.95	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄
Vш	58	122-123	72.32	5.48	8.66	C ₂₈ H ₂₅ N ₃ O ₄
VIa	90	207-208	70.35	5.17	11.32	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂
VIб	90	255-256	71.10	5.68	10.84	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂
VIв	92	259-260	71.92	6.16	10.05	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂

Продолжение таблицы 57.

№	Вычислено, %			М	
	С	Н	Н	Найдено	Вычислено
IIIa	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
IIIе	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
Ve	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
Vi	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
Vy	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

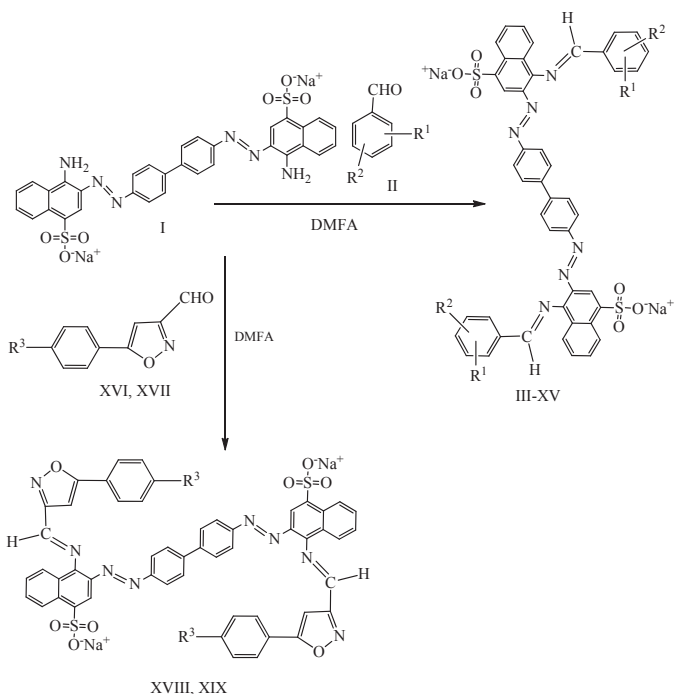
Более подробно материалы подглавы 7.15. изложены в работе [488].

7.16. Диазометины – производные красителя конго красный

Конго красный [динатриевая соль 4,4'-бис-(1-амино-4-сульфо-2-нафтилазо)бифенила] (I) является азокрасителем, получают взаимодействием диазотированного бензидина с нафтионовой кислотой [205]. Внешний вид (I) – красно-коричневые кристаллы, плохо растворим в холодной воде; растворим в горячей воде и этаноле с образованием раствора красного цвета, т. пл. $> 360^{\circ}\text{C}$. В большинстве обычных органических растворителях не растворяется. В спектре поглощения присутствует полоса с $\lambda_{\text{max}} = 505$ нм. Раствор конго красного (I) в нейтральной или слабокислой среде (pH 5,2) имеет красный цвет, в кислой среде (pH 3,0) – синий.

Конго красный (I) используют в химическом анализе как кислотно-основный индикатор и при броматометрическом определении гидразинсульфата, применяется также для фотохимического определения нитратов по следующей методике: раствор конго красного (I) в присутствии нитрата под влиянием УФ облучения при pH 7-8 обесцвечивается; по уменьшению оптической плотности в течение определённого времени определяют содержание нитратов. Определению мешают ионы: Br^- , I^- , NO_2^- ; не мешают: Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , VO_3^- . Также данный краситель (I) находит применение в микроскопических исследованиях и используется в виде спиртового, водного или аммиачного раствора для окрашивания клеточной оболочки грибов (самостоятельно, либо в сочетании с генциановым фиолетовым) [489]. Конго красный (I) широко применяется в гистологии для выявления амилоида. Помимо этого «классического» применения, конго красный (I) используется в других процедурах окрашивания в зоологии беспозвоночных, ботанических исследованиях, цитологии человека и животных.

Конго красный (I) при взаимодействии с функционально замещенными альдегидами (II, XVI, XVII) (при длительном кипячении в диметилформамиде в течение 10-15 сут), образует с высоким выходом 90-95% (*E, E*)-диазометины (III-XV, XVIII, XIX). Полученные соединения (III-XV, XVIII, XIX) представляют собой кристаллические вещества, растворимые в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, метаноле и умеренно растворимые в воде, их строение доказано данными элементного анализа (Таблица 58).



$R^1 = H, R^2 = 4\text{-OMe (III)}, 4\text{-NO}_2 \text{ (IV)}, 4\text{-CO}_2\text{H (V)}; R^1 = 2\text{-OH}, R^2 = 3\text{-OMe (VI)};$
 $R^1 = 3\text{-OH}, R^2 = 4\text{-OMe (VII)}; R^1 = 3\text{-OMe}, R^2 = 4\text{-OH (VIII)};$
 $R^1 + R^2 = 3,4\text{-(OCH}_2\text{O) (IX)};$
 $R^1 = 3\text{-OMe}, R^2 = 4\text{-O(CH}_2\text{)}_5\text{Me (X)}, 4\text{-O(CH}_2\text{)}_7\text{Me (XI)}, 4\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH (XII)};$
 $R^1 = 3\text{-OEt}, R^2 = 4\text{-OH (XIII)}, 4\text{-O(CH}_2\text{)}_5\text{Me (XIV)}, 4\text{-O(CH}_2\text{)}_7\text{Me (XV)};$
 $R^3 = H \text{ (XVI, XVIII)}, \text{Me (XVII, XIX)}.$

Строение соединений (III-XV, XVIII, XIX) также было подтверждено данными ИК (**Таблица 59**) и ПМР спектров. Чистота полученных соединений (III-XV, XVIII, XIX), согласно данных ПМР спектроскопии, составляла $97\pm 1\%$. Соединениям (III-XV, XVIII, XIX) приписана (*E*)-конфигурация на основании сравнения их ПМР спектров со спектрами родственных (*E*)-азометинов [168, 169] и данных работы [431, 487].

Функционально замещенные (*E, E*)-дiazометины (III-XV, XVIII, XIX).

Смесь 5 ммоль динатриевой соли 4,4'-бис-(1-амино-4-сульфо-2-нафтилазо)бифенила (I) и 10 ммоль соответствующего альдегида (II, XVI, XVII) в 60 мл абсолютного диметилформамида кипятили в течение 10-15 сут. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, диметилформамид удаляли, остаток очищали вакуумированием при 60°C и давлении 20 мм рт. ст.

Таблица 58

Температуры плавления и данные элементного анализа соединений (III-XV, XVIII, XIX).

№	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %					Формула	Вычислено, %					М, вычисл.
			C	H	N	Na	S		C	H	N	Na	S	
III	93	53-54	62.16	3.85	8.72	4.55	6.47	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_8S_2$	61.80	3.67	9.01	4.93	6.87	932.93
IV	95	93-94	57.67	3.22	11.09	4.36	6.20	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	57.38	2.93	11.64	4.78	6.66	962.87
V	90	193-194	60.38	3.41	8.25	4.18	6.25	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	60.00	3.15	8.75	4.79	6.67	960.90
VI	93	>320	60.09	3.78	8.27	4.30	6.32	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	59.75	3.55	8.71	4.77	6.65	964.93
VII	93	86-87	60.16	3.70	8.29	4.45	6.41	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	59.75	3.55	8.71	4.77	6.65	964.93
VIII	95	74-75	59.99	3.57	8.41	4.42	6.25	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	59.75	3.55	8.71	4.77	6.65	964.93
IX	91	246-247	60.45	3.29	8.26	4.38	6.29	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	60.00	3.15	8.75	4.79	6.67	960.90
X	90	146-147	63.90	5.32	4.12	3.81	5.27	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	63.59	5.16	7.42	4.06	5.66	1133.25
XI	92	118-119	65.03	5.69	6.68	3.42	4.95	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	64.63	5.59	7.07	3.87	5.39	1189.35
XII	95	199-200	62.64	3.76	7.76	4.04	5.88	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	62.30	3.68	8.07	4.42	6.18	1041.02
XIII	93	101-102	60.25	4.02	8.20	4.25	6.17	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	60.48	3.86	8.46	4.63	6.46	992.98
XIV	93	93-94	64.48	5.47	6.91	3.60	5.17	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	64.12	5.38	7.24	3.96	5.52	1161.30
XV	94	78-79	65.50	5.93	6.49	3.33	4.95	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	65.11	5.80	6.90	3.78	5.27	1217.41
XVIII	92	59-60	62.39	3.35	10.97	4.20	6.06	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	62.02	3.20	11.13	4.57	6.37	1006.97
XIX	92	76-77	62.97	3.84	10.39	4.08	5.92	$C_{48}H_{34}N_6Na_2O_{10}S_2$	62.66	3.51	10.83	4.44	6.20	1035.02

Таблица 59

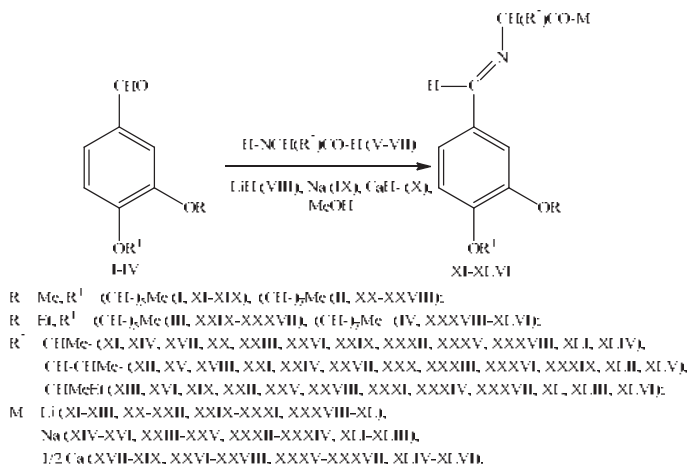
Данные ИК спектров соединений (I, III-XV, XVIII, XIX).

№	ИК спектр, ν , см ⁻¹
I	3464 (NH); 1612, 1600, 1583, 1562, 1547, 1510, 1500, 1490, 1447, 1403, 1365 (Ar и N=N); 1320, 1227, 1200, 1178, 1122, 1063 (C-N и C-S); 832, 780, 752, 730, 698, 680, 650, 640, 620, 596 (CH _{Ar})
III	1620 (C=N); 1606, 1593, 1573, 1509, 1487, 1456, 1437, 1417, 1387, 1360 (Ar и N=N); 1310, 1290, 1249, 1230, 1180, 1168, 1118, 1106, 1052, 1029, 960 (C-O, C-N и C-S); 880, 840, 819, 763, 740, 710, 679, 647, 630, 620, 595 (CH _{Ar})
IV	1619 (C=N); 1604, 1502, 1438, 1388 (Ar и N=N); 1530, 1351 (NO ₂); 1308, 1295, 1260, 1217, 1173, 1098, 1042 (C-N и C-S); 822, 765, 720, 701, 680, 670, 634, 594 (CH _{Ar})
V	1659 (C=O); 1618 (C=N); 1610, 1537, 1500, 1436, 1387, 1361 (Ar и N=N); 1280, 1255, 1226, 1178, 1099, 1051, 1041, 1017 (C-O, C-N и C-S); 870, 820, 780, 766, 720, 710, 680, 670, 644, 631, 599 (CH _{Ar})
VI	1620 (C=N); 1611, 1595, 1480, 1462, 1429, 1405, 1388, 1360 (Ar и N=N); 1252, 1229, 1200, 1182, 1155, 1002, 1050, 1002 (C-O, C-N и C-S); 827, 790, 764, 733, 720, 698, 685, 670, 638, 615, 597 (CH _{Ar})
VII	1621 (C=N); 1604, 1587, 1508, 1440, 1409, 1387, 1370 (Ar и N=N); 1276, 1256, 1221, 1173, 1127, 1115, 1044, 1020, 1000 (C-O, C-N и C-S); 870, 830, 810, 790, 755, 720, 690, 664, 638, 595 (CH _{Ar})
VIII	1620 (C=N); 1609, 1510, 1495, 1463, 1455, 1434, 1420, 1386, 1360 (Ar и N=N); 1281, 1254, 1218, 1175, 1153, 1130, 1100, 1039 (C-O, C-N и C-S); 870, 820, 767, 740, 720, 680, 670, 648, 633, 610, 596 (CH _{Ar})
IX	1623 (C=N); 1604, 1588, 1500, 1478, 1448, 1390, 1360 (Ar и N=N); 1254, 1230, 1217, 1181, 1170, 1119, 1100, 1039, 970 (C-O, C-N и C-S); 929, 885, 860, 840, 818, 790, 770, 735, 715, 690, 675, 642, 610, 597 (CH _{Ar})
X	1613 (C=N); 1596, 1583, 1510, 1494, 1466, 1450, 1421, 1391 (Ar и N=N); 1331, 1270, 1228, 1177, 1138, 1130, 1053, 1000 (C-O, C-N и C-S); 870, 860, 833, 820, 780, 755, 735, 720, 695, 680, 648, 640, 620, 596 (CH _{Ar})
XI	1614 (C=N); 1596, 1584, 1510, 1495, 1466, 1450, 1423, 1401 (Ar и N=N); 1330, 1269, 1226, 1199, 1178, 1137, 1127, 1057, 1000 (C-O, C-N и C-S); 870, 832, 810, 785, 755, 740, 730, 698, 680, 650, 640, 630, 596 (CH _{Ar})
XII	3281 (≡C-H); 2122 (C≡C); 1618 (C=N); 1599, 1585, 1547, 1507, 1460, 1447, 1424, 1401 (Ar и N=N); 1330, 1266, 1224, 1197, 1177, 1134, 1122, 1052, 1018, 1000 (C-O, C-N и C-S); 900, 860, 831, 806, 785, 751, 740, 730, 697, 670, 640, 639, 620, 595 (CH _{Ar})
XIII	1620 (C=N); 1610, 1503, 1480, 1438, 1410, 1387, 1362 (Ar и N=N); 1276, 1256, 1222, 1179, 1124, 1100, 1043, 988 (C-O, C-N и C-S); 885, 875, 816, 766, 725, 715, 680, 670, 636, 593 (CH _{Ar})
XIV	1618 (C=N); 1596, 1582, 1540, 1510, 1495, 1468, 1435, 1394, 1358 (Ar и N=N); 1269, 1222, 1197, 1177, 1133, 1125, 1045, 1001 (C-O, C-N и C-S); 900, 870, 835, 820, 805, 780, 755, 730, 695, 680, 670, 647, 640, 620, 596 (CH _{Ar})
XV	1620 (C=N); 1596, 1583, 1545, 1510, 1460, 1437, 1395, 1351 (Ar и N=N); 1268, 1227, 1198, 1177, 1133, 1125, 1055, 1044, 1000, 970 (C-O, C-N и C-S); 899, 870, 832, 820, 808, 785, 754, 730, 699, 680, 648, 640, 630, 597 (CH _{Ar})
XVIII	1620 (C=N); 1610, 1597, 1505, 1491, 1448, 1434, 1420, 1387, 1360 (Ar и N=N); 1224, 1200, 1174, 1020, 1098, 1043, 1000 (C-O, C-N и C-S); 920, 860, 830, 780, 761, 730, 690, 663, 632, 595 (CH _{Ar})
XIX	1620 (C=N); 1609, 1595, 1523, 1501, 1490, 1437, 1410, 1386 (Ar и N=N); 1235, 1201, 1178, 1116, 1099, 1044, 1020, 1000 (C-O, C-N и C-S); 920, 822, 759, 720, 690, 664, 636, 620, 596 (CH _{Ar})

7.17. Соли азометинкарбоновых кислот

Производные природных аминокислот обладают высокой биологической активностью [490-494], что стимулирует развитие исследований по разработке удобных методов их получения. Особенно актуальным является синтез водорастворимых производных, перспективных для биотестирования и создания лекарственных форм [172, 495-499].

Разработан удобный препаративный метод синтеза устойчивых водорастворимых литиевых, натриевых и кальциевых солей (*E*)-азометинкарбоновых кислот, полученных взаимодействием ароматических альдегидов (I-IV) с природными аминокислотами – L-валином (V), L-лейцином (VI) и L-изолейцином (VII) в присутствии гидрида лития (VIII) метилата натрия (IX) или гидрида кальция (X), взятых в стехиометрических соотношениях, и проводимый в среде кипящего абсолютного метанола. После удаления метанола в вакууме, литиевые, натриевые и кальциевые соли (*E*)-азометинкарбоновых кислот (XI-XLVI) были получены с количественным выходом и степенью конверсии около 100% и чистотой более 99%. Эти факторы зависят только от чистоты исходных компонентов (I-X) и точности их взвешивания. Синтезированные соли (*E*)-азометинкарбоновых кислот (XI-XLVI) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в метаноле, этаноле, кальциевые соли – умеренно в ДМСО и воде. Соли лития, натрия и кальция не гигроскопичны и могут быть получены в сухом виде путем удаления следов воды при азеотропной отгонке бензола.



Строение солей (*E*)-азометинкарбоновых кислот (XI-XLVI) было доказано данными ИК и ЯМР ^1H спектров, а состав подтвержден данными элементного анализа. Температуры плавления и данные элементного анализа солей (XI-XLVI) приведены в **Таблице 60**. Чистота солей (XI-XLVI), по данным спектроскопии ЯМР ^1H , составляет $99.5 \pm 0.4\%$. Полученным соединениям (XI-XLVI) приписана (*E*)-конфигурация по аналогии с родственными (*E*)-азометинами – производными ванилина [493, 494], и согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H [431]. Соли (XI-XLVI) – производные L-валина (V), L-лейцина (VI), L-изолейцина (VII) являются хиральными соединениями и не подвергаются рацемизации в процессе их получения [493, 494].

В ИК спектрах солей (*E*)-азометинкарбоновых кислот (XI-XLVI) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , см^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3100-3005, 860-640; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2980-2830; ассим. и симм. валентные колебания $-\text{CO}_2^-$ – 1610-1580, 1415-1405; $\text{C}=\text{N}$ – 1648-1634; $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ – 1605-1595, 1515-1505; $\text{C}-\text{O}$ – 1260-1240, 1175-1160, 1030-1015; и отсутствовала полоса поглощения $\text{C}=\text{O}_{\text{альдегид.}}$ – 1700-1680, характерная для исходных бензальдегидов (I, II) [478].

В ЯМР ^1H спектрах солей (*E*)-азометинкарбоновых кислот (XI-XLVI) присутствовали следующие сигналы протонов (δ , м.д.): сигналы групп (MeO) проявлялись в виде одного или двух синглетов в диапазоне 3.79-3.90 (3H или 6H); ($\text{HC}=\text{N}$) – 8.05-8.20 с (1H), что указывает на их (*E*)-конфигурацию [431]; (C_6H_4 или C_6H_3) – 6.70-7.60 м (4H или 3H).

В ИК и ЯМР ^1H спектрах солей (XI-XLVI) присутствовали полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов аминокислот (V-VII).

Ряд полученных соединений (XI-XLVI) проявил высокую фунгицидную активность по отношению к штаммам грибов *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger*, *Botrytis cinerea*, *Fusarium oxysporum*, *Monilia* sp., *Mucor* sp., *Penicillium lividum* и умеренную активностью при $c \sim 200$ 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* [500, 501]. Эти соединения могут представлять интерес для разработки лекарственных препаратов для борьбы с микозами у домашних и сельскохозяйственных животных [502].

Таблица 60

Температуры плавления и данные элементного анализа соединений (XI-XLVI).

№	Т. пл., °С	Найдено, %				Формула	Вычислено, %				М, вычислено
		С	Н	М	N		С	Н	М	N	
XI	247-248	67.07	8.43	1.99	3.94	$C_{19}H_{19}LiNO_4$	66.85	8.27	2.03	4.10	341.37
XII	156-157	67.84	8.75	1.68	3.71	$C_{20}H_{19}LiNO_4$	67.59	8.51	1.95	3.94	355.40
XIII	259-260	67.78	8.69	1.70	3.72	$C_{20}H_{19}LiNO_4$	67.59	8.51	1.95	3.94	355.40
XIV	143-144	64.03	7.62	6.05	3.45	$C_{19}H_{19}NaNO_4$	63.85	7.90	6.43	3.92	357.42
XV	135-136	64.97	8.26	5.80	3.39	$C_{20}H_{19}NaNO_4$	64.67	8.14	6.19	3.77	371.45
XVI	147-148	64.88	8.31	5.84	3.32	$C_{20}H_{19}NaNO_4$	64.67	8.14	6.19	3.77	371.45
XVII	105-106	64.81	8.18	5.29	3.62	$C_{21}H_{19}CaN_2O_4$	64.38	7.96	5.65	3.95	708.94
XVIII	47-48	65.42	8.38	5.04	3.44	$C_{20}H_{19}CaN_2O_4$	65.19	8.21	5.44	3.80	736.99
XIX	103-104	65.65	8.10	5.15	3.46	$C_{20}H_{19}CaN_2O_4$	65.19	8.21	5.44	3.80	736.99
XX	242-243	68.45	9.01	1.60	3.50	$C_{21}H_{19}LiNO_4$	68.28	8.73	1.88	3.79	369.42
XXI	186-187	69.23	9.16	1.52	3.37	$C_{20}H_{19}LiNO_4$	68.91	8.94	1.81	3.65	383.45
XXII	224-225	69.10	9.11	1.73	3.22	$C_{20}H_{19}LiNO_4$	68.91	8.94	1.81	3.65	383.45
XXIII	134-135	65.94	8.47	5.61	3.34	$C_{21}H_{19}NaNO_4$	65.43	8.37	5.96	3.63	385.47
XXIV	132-133	66.49	8.72	5.34	3.17	$C_{21}H_{19}NaNO_4$	66.14	8.58	5.75	3.51	399.50
XXV	133-134	66.13	8.70	5.49	3.25	$C_{21}H_{19}NaNO_4$	66.14	8.58	5.75	3.51	399.50
XXVI	118-119	66.25	8.14	4.97	3.27	$C_{21}H_{19}CaN_2O_4$	65.94	8.43	5.24	3.66	765.04
XXVII	64-65	66.89	8.88	4.72	3.19	$C_{21}H_{19}CaN_2O_4$	66.63	8.64	5.05	3.53	793.10
XXVIII	111-112	66.84	8.67	4.81	3.17	$C_{21}H_{19}CaN_2O_4$	66.63	8.64	5.05	3.53	793.10
XXIX	247-248	67.78	8.56	1.60	3.73	$C_{20}H_{19}LiNO_4$	67.59	8.51	1.95	3.94	355.40
XXX	212-213	68.49	8.00	1.43	3.49	$C_{21}H_{19}LiNO_4$	68.28	8.73	1.88	3.79	369.42
XXXI	221-222	68.60	8.93	1.56	3.51	$C_{21}H_{19}LiNO_4$	68.28	8.73	1.88	3.79	369.42
XXXII	103-104	64.91	8.27	5.67	3.44	$C_{20}H_{19}NaNO_4$	64.67	8.14	6.19	3.77	371.45
XXXIII	97-98	65.90	8.45	5.72	3.28	$C_{21}H_{19}NaNO_4$	65.43	8.37	5.96	3.63	385.47
XXXIV	112-113	65.87	8.44	5.61	3.35	$C_{21}H_{19}NaNO_4$	65.43	8.37	5.96	3.63	385.47
XXXV	96-98	65.44	8.32	5.07	3.51	$C_{20}H_{19}CaN_2O_4$	65.19	8.21	5.44	3.80	736.99
XXXVI	51-52	66.23	8.62	4.79	3.32	$C_{21}H_{19}CaN_2O_4$	65.94	8.43	5.24	3.66	765.04
XXXVII	96-97	66.38	8.70	5.06	3.28	$C_{21}H_{19}CaN_2O_4$	65.94	8.43	5.24	3.66	765.04
XXXVIII	207-208	69.30	9.13	1.56	3.21	$C_{22}H_{19}LiNO_4$	68.91	8.94	1.81	3.65	383.45
XXXIX	119-120	69.85	9.35	1.48	3.20	$C_{21}H_{19}LiNO_4$	69.50	9.13	1.75	3.52	397.48
XL	193-194	70.01	9.28	1.60	3.22	$C_{21}H_{19}LiNO_4$	69.50	9.13	1.75	3.52	397.48
XLI	96-97	66.58	8.67	5.41	3.28	$C_{22}H_{19}NaNO_4$	66.14	8.58	5.75	3.51	399.50
XLII	85-86	67.12	8.95	5.28	3.06	$C_{21}H_{19}NaNO_4$	66.80	8.77	5.56	3.39	413.53
XLIII	87-88	67.01	8.90	5.49	2.99	$C_{21}H_{19}NaNO_4$	66.80	8.77	5.56	3.39	413.53
XLIV	46-47	66.93	8.40	4.95	3.18	$C_{21}H_{19}CaN_2O_4$	66.63	8.64	5.05	3.53	793.10
XLV	34-35	67.64	9.03	4.62	3.09	$C_{26}H_{17}CaN_2O_4$	67.28	8.84	4.88	3.41	821.15
XLVI	50-51	67.51	8.97	4.50	3.17	$C_{26}H_{17}CaN_2O_4$	67.28	8.84	4.88	3.41	821.15

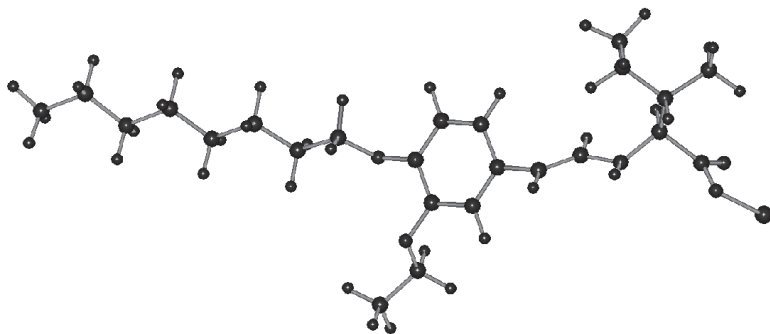
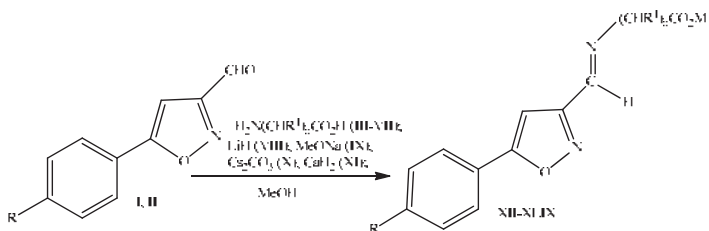


Рис. 61. МПДП модель (*E*)-изомера соединения (XL),
теплота образования $H_f = -188.2$ кКал/моль; дипольный момент $D = 4.8$ Дб.

По полностью аналогичной методике был осуществлен препаративный метод синтеза литиевых, натриевых, цезиевых и кальциевых солей (*E*)-4-(5-арилизоксазол-3-ил)метиленаминобутановой, (*E*)-6-(5-арилизоксазол-3-ил)метиленаминогексановой, (*E*, *S*)-3-метил-2-(5-арилизоксазол-3-ил)метиленаминобутановой, (*E*, *S*)-4-метил-2-(5-арилизоксазол-3-ил)метиленаминопентановой и (*E*, 2*S*, 3*S*)-3-метил-2-(5-арилизоксазол-3-ил)метиленаминопентановой кислот (XII-XLIX) взаимодействием 5-(фенил или 4-толил)изоксазол-3-карбальдегидов (I, II) с аминокислотами – 4-аминоасляной (III), 6-аминокапроновой (IV), *L*-валином (V), *L*-лейцином (VI) или *L*-изолейцином (VII) в присутствии гидрида лития (VIII), метилата натрия (IX), карбоната цезия (X) или гидрида кальция (XI) в среде кипящего метанола.

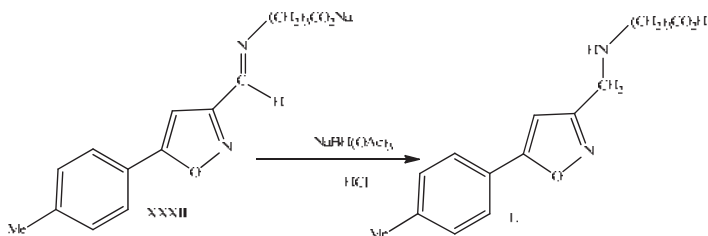
После удаления метанола в вакууме, литиевые, натриевые, цезиевые и кальциевые соли (*E*)-изоксазолазаметинкарбоновых кислот (XII-XLIX) были получены с количественным выходом около 100% и чистотой более 98%. Эти факторы зависят только от чистоты исходных компонентов (I-XI) и точности их взвешивания.



R = H (I, XII-XXX), Me (II, XXXI-XLIX); R¹ = H, n = 3 (III, XII-XV, XXXI-XXXIV), n = 5 (IV, XVI-XIX, XXXV-XXXVIII); n = 1, R¹ = CHMe₂ (V, XX-XXII, XXXIX-XLI), CH₂CHMe₂ (VI, XXIII-XXVI, XLII-XLV), CHMeEt (VII, XXVII-XXX, XLVI-XLIX); M = Li (XII, XVI, XX, XXIII, XXVII, XXXI, XXXV, XXXIX, XLII, XLVI), Na (XIII, XVII, XXI, XXIV, XXVIII, XXXII, XXXVI, XL, XLIII, XLVII); Cs (XIV, XVIII, XXV, XXIX, XXXIII, XXXVII, XLIV, XLVIII); ½Ca (XV, XIX, XXII, XXVI, XXX, XXXIV, XXXVIII, XLI, XLV, XLIX).

Синтезированные соли (*E*)-изоксазолазаметинкарбоновых кислот (XII-XLIX) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в метаноле и этаноле. Кроме того, натриевые и цезиевые соли хорошо растворимы в воде. Соли лития, натрия и кальция не гигроскопичны, а соли цезия расплываются при контакте с влагой воздуха, но легко могут быть получены в сухом виде удалением следов воды при азеотропной отгонке бензола.

На примере натриевой соли азометина γ -аминомасляной кислоты и 5-(4-толил)изоксазол-3-карбальдегида (XXXII) были подобраны оптимальные условия восстановления иминной группы в аминную, заключающиеся в действии триацетоксиборгидрида натрия в среде сухого бензола, исключающие гидролиз исходного азометина и позволяющие получать целевой амин с выходом 65%. В процессе выделения конечного продукта, при обработке реакционной смеси водным раствором HCl, натриевая соль этой кислоты была превращена в 4-[5-(4-толил)изоксазол-3-илметил]аминобутановую кислоту (I) (Рис. 62).



Строение солей (*E*)-изоксазолазаметинкарбоновых кислот (XII-XLIX) доказано данными ИК и ЯМР ^1H спектров, а состав подтвержден данными элементного анализа. Температуры плавления и данные элементного анализа солей (XII-XLIX) приведены в **Таблице 61**. Чистота солей (XII-XLIX), по данным спектроскопии ЯМР ^1H , составляет $98 \pm 1\%$. Полученным соединениям (XII-XLIX) приписана (*E*)-конфигурация по аналогии с родственными (*E*)-азометинами – производными ванилина [493, 494] и согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H [431]. Соли (*E*)-изоксазолазаметинкарбоновых кислот – производные *L*-ванилина (V), *L*-лейцина (VI) и *L*-изолейцина (VII) являются хиральными соединениями и не подвергаются рацемизации в процессе их получения [493, 494].

В ИК спектрах солей ((*E*)-изоксазолазаметинкарбоновых кислот (XII-XLIX) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , cm^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3100-3005, 860-640; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2980-2830; ассим. и симм. валентные колебания $-\text{CO}_2^-$ – 1610-1580, 1415-1405; $\text{C}=\text{N}$ – 1648-1634; $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ – 1605-1595, 1515-1505; $\text{C}-\text{O}$ – 1260-1240, 1175-1160, 1030-1015; и отсутствовала полоса поглощения $\text{C}=\text{O}_{\text{альдегид.}}$ – 1700-1680, характерная для исходных бензальдегидов (I, II) [168, 169].

В ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектрах соединений (XIV, XVII, XX, XXIV, XXXII, XXXVI, XXXVII, XL, XLI, L) присутствовали полосы поглощения и сигналы, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов (Таблица 62).

Соли ((E)-изоксазолазаметинкарбоновых кислот (XII-XLIX). Смесь 0.01 моль альдегида (I, II), 0.01 моль аминокислоты (III-VII), 0.01 моль гидрида лития (VIII) [или 0.01 моль метилата натрия (IX) (полученного растворением 0.01 моль неметаллического натрия в метаноле), или 0.005 моль карбоната цезия (X), или 0.005 моль гидрида салиция] в 50 мл абсолютного метанола кипятили с обратным холодильником 3-4 ч до полного растворения всех компонентов реакции. Растворитель удаляли в вакууме при 35-40°C. Выход солей (XII-XLIX) составлял ~100%.

4-[5-(4-Толлил)изоксазол-3-илметил]аминобутановая кислота (L). К суспензии 1.2 г (4.08 ммоль) натриевой соли (XXXII) в 40 мл абсолютного бензола добавляли 0.32 г (8.46 ммоль) боргидрида натрия и прибавляли по каплям 1.47 г (24.48 ммоль) абсолютной уксусной кислоты. Суспензию перемешивали 6 ч, обрабатывали водой, добавляли водный раствор 10%-ной HCl до pH~6.5, отделяли водный слой и отгоняли воду при пониженном давлении до объема ~5 мл. Полученную суспензию охлаждали до 5°C, осадок отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 65%. Рис. 62.

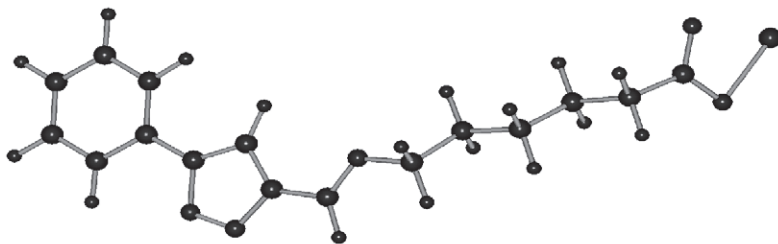


Рис. 62. МПДП модель (E)-изомера соединения (XVII),
теплота образования $H_f = -64.9$ кКал/моль; дипольный момент $D = 4.8$ Дб.

Таблица 61

Температуры плавления и данные элементного анализа соединений (XII-L).

№	Т. пл., °C	Найдено, %				Формула	Вычислено, %				М вычислено
		C	H	M	N		C	H	M	N	
XII	233-234	63.88	5.10	2.16	10.14	$C_{14}H_{13}LiN_2O_3$	63.64	4.96	2.63	10.60	264.21
XIII	183-184	60.49	4.79	7.65	9.67	$C_{14}H_{13}N_2NaO_3$	60.00	4.68	8.20	10.00	280.25
XIV	62-63	43.30	3.22	34.44	7.09	$C_{14}H_{13}CsN_2O_3$	43.10	3.36	34.06	7.18	390.17
XV	77-78	61.05	4.93	6.99	9.80	$C_{14}H_{13}CaN_2O_6$	60.64	4.73	7.23	10.10	554.61
XVI	204-205	66.23	6.04	1.95	8.97	$C_{16}H_{17}LiN_2O_3$	65.75	5.86	2.37	9.59	292.26
XVII	185-187	62.20	5.35	7.63	9.11	$C_{16}H_{17}N_2NaO_3$	62.33	5.56	7.46	9.09	308.31
XVIII	46-47	46.46	4.31	31.02	6.18	$C_{16}H_{17}CsN_2O_3$	45.95	4.10	31.78	6.70	418.22
XIX	83-84	63.70	5.26	6.54	8.47	$C_{12}H_{13}CaN_2O_6$	62.93	5.61	6.56	9.17	610.71
XX	198-199	64.58	5.32	2.60	10.12	$C_{13}H_{13}LiN_2O_3$	64.75	5.43	2.49	10.07	278.23
XXI	118-119	61.56	5.49	7.21	9.06	$C_{13}H_{13}N_2NaO_3$	61.22	5.14	7.81	9.52	294.28
XXII	163-164	62.23	5.31	6.28	9.17	$C_{10}H_{13}CaN_2O_6$	61.84	5.19	6.88	9.62	582.66
XXIII	185-186	66.11	6.03	2.20	9.08	$C_{16}H_{17}LiN_2O_3$	65.75	5.86	2.37	9.59	292.26
XXIV	74-75	62.83	5.89	7.08	8.56	$C_{16}H_{17}N_2NaO_3$	62.33	5.56	7.46	9.09	308.31
XXV	49-50	46.24	4.28	31.50	6.22	$C_{16}H_{17}CsN_2O_3$	45.95	4.10	31.78	6.70	418.22
XXVI	157-158	63.45	5.29	6.18	8.83	$C_{12}H_{13}CaN_2O_6$	62.93	5.61	6.56	9.17	610.71
XXVII	201-202	65.94	5.70	1.96	9.14	$C_{16}H_{17}LiN_2O_3$	65.75	5.86	2.37	9.59	292.26
XXVIII	108-109	62.73	5.87	7.13	8.72	$C_{16}H_{17}N_2NaO_3$	62.33	5.56	7.46	9.09	308.31
XXIX	42-43	46.13	4.10	31.44	6.35	$C_{16}H_{17}CsN_2O_3$	45.95	4.10	31.78	6.70	418.22
XXX	177-178	63.20	5.78	6.29	8.84	$C_{12}H_{13}CaN_2O_6$	62.93	5.61	6.56	9.17	610.71
XXXI	229-230	65.20	5.31	2.18	9.66	$C_{13}H_{13}LiN_2O_3$	64.75	5.43	2.49	10.07	278.23
XXXII	115-116	61.10	5.07	7.89	9.55	$C_{13}H_{13}N_2NaO_3$	61.22	5.14	7.81	9.52	294.28
XXXIII	59-60	44.82	3.95	32.34	6.48	$C_{13}H_{13}CsN_2O_3$	44.57	3.74	32.88	6.93	404.20
XXXIV	93-94	62.11	5.06	6.62	9.13	$C_{10}H_{13}CaN_2O_6$	61.84	5.19	6.88	9.62	582.66
XXXV	233-234	67.03	6.49	1.96	8.84	$C_{17}H_{19}LiN_2O_3$	66.66	6.25	2.27	9.15	306.29
XXXVI	188-190	63.51	6.05	7.30	8.62	$C_{17}H_{19}N_2NaO_3$	63.34	5.94	7.13	8.69	322.33
XXXVII	147-148	47.58	4.32	30.26	6.18	$C_{17}H_{19}CsN_2O_3$	47.24	4.43	30.75	6.48	432.25
XXXVIII	77-78	64.25	6.29	5.93	8.21	$C_{12}H_{13}CaN_2O_6$	63.93	6.00	6.27	8.77	638.77
XXXIX	223-224	65.90	5.81	2.14	9.18	$C_{16}H_{17}LiN_2O_3$	65.75	5.86	2.37	9.59	292.26
XL	109-110	62.24	5.33	7.68	9.15	$C_{16}H_{17}N_2NaO_3$	62.33	5.56	7.46	9.09	308.31
XLI	162-163	62.55	5.45	6.79	9.02	$C_{12}H_{13}CaN_2O_6$	62.93	5.61	6.56	9.17	610.71
XLII	217-218	66.93	6.51	1.93	8.85	$C_{17}H_{19}LiN_2O_3$	66.66	6.25	2.27	9.15	306.29
XLIII	172-173	63.84	6.08	6.87	8.13	$C_{17}H_{19}N_2NaO_3$	63.34	5.94	7.13	8.69	322.33
XLIV	49-50	47.69	4.19	30.72	6.18	$C_{17}H_{19}CsN_2O_3$	47.24	4.43	30.75	6.48	432.25
XLV	127-128	64.27	6.24	6.01	8.26	$C_{12}H_{13}CaN_2O_6$	63.93	6.00	6.27	8.77	638.77
XLVI	206-207	67.03	6.52	1.90	8.83	$C_{17}H_{19}LiN_2O_3$	66.66	6.25	2.27	9.15	306.29
XLVII	146-147	63.92	6.13	6.82	8.21	$C_{17}H_{19}N_2NaO_3$	63.34	5.94	7.13	8.69	322.33
XLVIII	45-46	47.15	4.64	30.30	6.32	$C_{17}H_{19}CsN_2O_3$	47.24	4.43	30.75	6.48	432.25
XLIX	138-139	64.40	6.25	5.95	8.71	$C_{12}H_{13}CaN_2O_6$	63.93	6.00	6.27	8.77	638.77
L	> 250	65.53	6.52	—	10.23	$C_{14}H_{18}N_2O_3$	65.68	6.61	—	10.21	274.32

Таблица 62

Данные ИК и ЯМР спектров ряда синтезированных соединений

(XIV, XVII, XX, XXIV, XXXII, XXXVI, XXXVII, XL, XLI, L).

№	ИК спектр, ν , см^{-1}	ЯМР ^1H и ^{13}C спектры, δ , м.д.
XIV	3155 (C=H _{изокс.}); 3061, 3032, 2958, 2923, 2853 (C-H); 1573 (C=O); 1645, 1618, 1589, 1502, 1447, 1393 (C=C, C=N)	1.38-2.58 м (4H, 2CH ₂), 3.58 м (2H, CH ₂), 6.79 с (1H, CH _{изокс.}), 7.31 м (3H _{аром.}), 7.60 м (2H _{аром.}), 8.09 с (1H, CH=N)
XVII	3120 (C=H _{изокс.}); 3060, 3041, 2935, 2926, 2853 (C-H); 1565 (C=O); 1653, 1612, 1592, 1517, 1497, 1449, 1439, 1416 (C=C, C=N)	1.41 квинтет (2H, CH ₂ , 3J 7.7 Гц), 1.66 квинтет (2H, CH ₂ , 3J 7.6 Гц), 1.75 квинтет (2H, CH ₂ , 3J 7.4 Гц), 2.18 т (2H, CH ₂ , 3J 7.6 Гц), 3.69 т (2H, CH ₂ , 3J 7 Гц), 7.07 с (1H, CH _{изокс.}), 7.48 м (3H _{аром.}), 7.84 м (2H _{аром.}), 8.42 с (1H, CH=N); 27.47 (CH ₂), 28.36 (CH ₂), 31.41 (CH ₂), 39.13 (CH ₂), 62.61 (CH ₂), 98.10 (CH _{изокс.}), 126.84 (2CH _{аром.}), 130.26 (2CH _{аром.}), 131.71 (1CH _{аром.}), 153.85 (CH=N), 128.25, 163.53, 171.96 (3C _{четв.}), 182.88 (C=O). Рис. 62.
XX	3127 (C=H _{изокс.}); 3066, 3043, 2959, 2929, 2874 (C-H); 1598 (C=O); 1657, 1618, 1574, 1509, 1498, 1451, 1395 (C=C, C=N)	0.91 д (3H, Me, 3J 6.8 Гц), 0.99 д (3H, Me, 3J 6.8 Гц), 2.31 м (1H, CH), 3.60 д (1H, CH, 3J 7.3 Гц), 7.10 с (1H, CH _{изокс.}), 7.51 м (3H _{аром.}), 7.83 м (2H _{аром.}), 8.43 с (1H, CH=N)
XXIV	3127 (C=H _{изокс.}); 3063, 3040, 2955, 2928, 2869 (C-H); 1592 (C=O); 1655, 1620, 1574, 1497, 1464, 1450, 1407, 1380, 1366, 1351 (C=C, C=N)	—
XXXII	3125 (C=H _{изокс.}); 3060, 3030, 2947, 2928, 2866 (C-H); 1567 (C=O); 1652, 1614, 1595, 1509, 1479, 1437, 1415 (C=C, C=N)	2.01 квинтет (2H, CH ₂ , 3J 7.3 Гц), 2.25 т (2H, CH ₂ , 3J 7.5 Гц), 2.34 с (3H, Me), 3.70 т (2H, CH ₂ , 3J 6.4 Гц), 6.97 с (1H, CH _{изокс.}), 7.26 д (2H _{аром.} , 3J 8

		Гц), 7.66 д (2Наром., 3J 8 Гц), 8.40 с (1Н, CH=N); 21.51 (Me), 28.48 (CH ₂), 36.49 (CH ₂), 62.44 (CH ₂), 97.48 (CH ₂ окс.), 126.75 (2СНаром.), 130.79 (2СНаром.), 125.48, 142.21, 163.43, 172.06 (4С _{четв.}), 182.00 (C=O)
XXXVI	3124 (C=H _{изокс.}); 3059, 3030, 2935, 2926, 2853 (C-H); 1566 (C=O); 1654, 1614, 1594, 1510, 1442, 1416 (C=C, C=N)	1.41 квинтет (2Н, CH ₂ , 3J 7.7 Гц), 1.66 квинтет (2Н, CH ₂ , 3J 7.6 Гц), 1.74 квинтет (2Н, CH ₂ , 3J 7.4 Гц), 2.18 т (2Н, CH ₂ , 3J 7.6 Гц), 2.37 с (3Н, Me), 3.68 т (2Н, CH ₂ , 3J 7 Гц), 6.98 с (1Н, CH ₂ изокс.), 7.29 д (2Н _{аром.} , 3J 8 Гц), 7.70 д (2Н _{аром.} , 3J 8 Гц), 8.40 с (1Н, CH=N); 21.50 (Me), 27.46 (CH ₂), 28.36 (CH ₂), 31.40 (CH ₂), 39.13 (CH ₂), 62.61 (CH ₂), 97.44 (CH ₂ окс.), 126.80 (2СНаром.), 130.83 (2СН _{аром.}), 153.90 (CH=N), 125.53, 142.28, 163.44, 172.15 (4С _{четв.}), 182.88 (C=O)
XXXVII	3128 (C=H _{изокс.}); 3060, 3011, 2930, 2855 (C-H); 1563 (C=O); 1654, 1615, 1594, 1510, 1447, 1427, 1410 (C=C, C=N)	1.40 квинтет (2Н, CH ₂ , 3J 7.7 Гц), 1.66 квинтет (2Н, CH ₂ , 3J 7.6 Гц), 1.73 квинтет (2Н, CH ₂ , 3J 7.4 Гц), 2.18 т (2Н, CH ₂ , 3J 7.6 Гц), 2.35 с (3Н, Me), 3.66 т (2Н, CH ₂ , 3J 7 Гц), 6.96 с (1Н, CH ₂ изокс.), 7.27 д (2Н _{аром.} , 3J 8.1 Гц), 7.67 д (2Н _{аром.} , 3J 8.1 Гц), 8.38 с (1Н, CH=N); 21.56 (Me), 27.49 (CH ₂), 28.38 (CH ₂), 31.42 (CH ₂), 39.26 (CH ₂), 62.61 (CH ₂), 97.50 (CH ₂ окс.), 126.80 (2СН _{аром.}), 130.84 (2СНаром.), 153.85 (CH=N), 125.50, 142.26, 163.43, 172.10 (4С _{четв.}), 182.70 (C=O)
XL	3129 (C=H _{изокс.}); 3055, 3033, 2967, 2932, 2871 (C-H); 1597 (C=O); 1651, 1613, 1594, 1509, 1449, 1406 (C=C, C=N)	0.90 д (3Н, Me, 3J 6.8 Гц), 0.99 д (3Н, Me, 3J 6.8 Гц), 2.31 м (1Н, CH), 2.35 с (3Н, Me), 3.58 д (1Н, CH, 3J 7.3 Гц), 7.18 с (1Н, CH ₂ изокс.), 7.27 д (2Н _{аром.} , 3J 8 Гц), 7.69 д (2Н _{аром.} , 3J 8 Гц), 8.32 с (1Н, CH=N); 19.25 (Me), 20.31 (Me), 21.51 (Me), 32.94 (CH), 86.10 (CH), 98.02 (CH ₂ окс.), 126.74 (2СН _{аром.}), 130.79 (2СН _{аром.}), 153.07 (CH=N), 125.60, 142.15, 163.57, 171.99 (4С _{четв.}), 179.03 (C=O)
XLI	3135 (C=H _{изокс.}); 3058, 3031, 2961, 2926, 2871 (C-H); 1596 (C=O); 1651, 1615, 1511, 1449, 1417 (C=C, C=N)	—
L	3224 (NH); 3125 (C=H _{изокс.}); 2500-2900 (COOH); 3049, 3033, 2980, 2952, 2923, 2883 (C-H); 1688 (C=O); 1620, 1599, 1567, 1515, 1494, 1469, 1430, 1417 (C=C, C=N)	1.95 квинтет (2Н, CH ₂ , 3J 7.5 Гц), 2.29 т (2Н, CH ₂ , 3J 8.1 Гц), 2.35 с (3Н, CH ₃), 3.64 т (2Н, CH ₂ , 3J 6.9 Гц), 6.35 с (2Н, CH ₂), 6.56 с (1Н, CH ₂ изокс.), 7.33 д (2Н _{аром.} , 3J 8 Гц), 7.75 д (2Н _{аром.} , 3J 8 Гц); 18.04 (CH ₂), 21.62 (CH ₂), 30.66 (CH ₂), 38.17 (CH ₂), 47.12 (CH ₂), 99.60 (CH ₂ изокс.), 126.18 (2СН _{аром.}), 130.40 (2СН _{аром.}), 124.70, 141.00, 161.59, 170.20 (4С _{четв.}), 174.87 (C=O). Рис. 63.

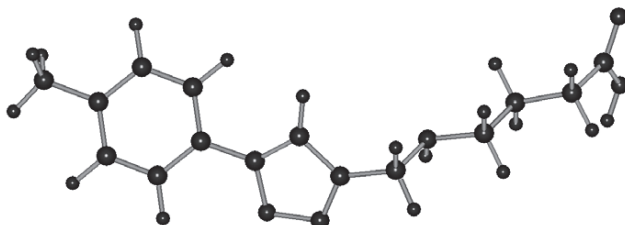
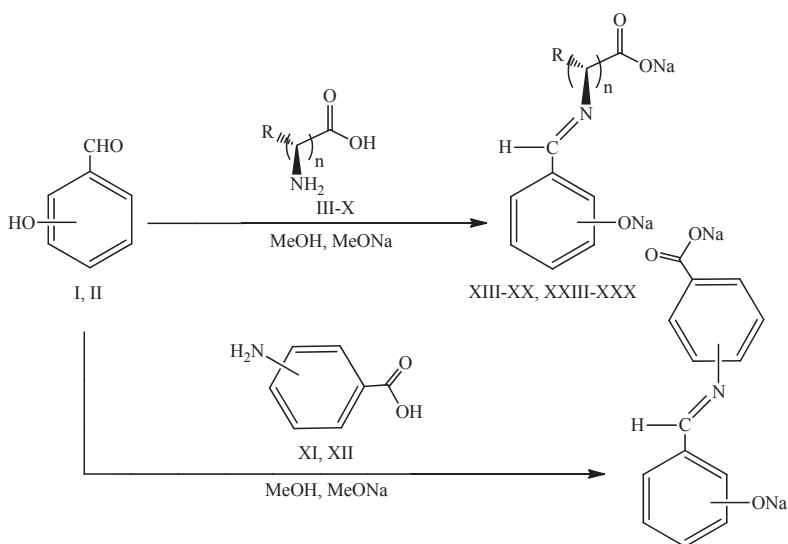
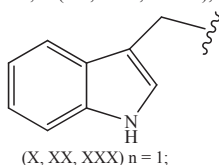
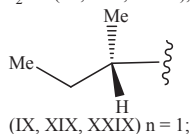


Рис. 63. МПДП-ПМЗ модель соединения (L),

теплота образования $H_f = -50.0$ кКал/моль; дипольный момент $D = 3.9$ Дб.



I, XIII-XXII = 2-(OH), 2-(ONa); II, XXIII-XXXII = 4-(OH), 4-(ONa) XXI, XXII, XXXI-XXXII
 R = H (III, XIII, XXIII), n = 1; Me (IV, XIV, XXIV), n = 1; H (V, XV, XXV), n = 3;
 Me₂CH (VI, XVI, XXVI), n = 1; H (VII, XVII, XXVII), n = 5; Me₂CHCH₂ (VIII, XVIII, XXVIII), n = 1;



XI, XXI, XXII = 3-(CO₂H), 3-(CO₂Na);
 XII, XXXI, XXXII = 4-(CO₂H), 4-(CO₂Na).

По полностью аналогичной методике был осуществлен синтез устойчивых водорастворимых натриевых дисолей (*E*)-азометинкарбоновых кислот, полученных взаимодействием гидроксibenзальдегидов – салицилового (I) и 4-гидроксibenзальдегида (II) с аминокислотами – глицином (III), *L*-α-аланином (IV), γ-аминомасляной (V), *L*-валином (VI), ε-аминокапроновой (VII), *L*-лейцином (VIII) и *L*-изолейцином (IX), *L*-триптофаном (X), 3-аминобензойной (XI) и 4-аминобензойной (XII) в присутствии 2-х кратного количества метилата натрия (IX), взятых в стехиометрических соотношениях (1 : 1 : 2), и проводимый в среде кипящего абсолютного метанола. После удаления метанола в вакууме, натриевые дисоли (*E*)-азометинкарбоновых кислот (XIII-XXXII) были получены с количественным препаративным выходом и степенью конверсии около 100% и чистотой более 99%. Эти факторы зависят только от чистоты исходных компонентов (I-XII) и точности их взвешивания.

Синтезированные дисоли (*E*)-азометинкарбоновых кислот (XIII-XXXII) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в метаноле, этаноле и воде. Эти дисоли натрия гигроскопичны, но могут быть получены в сухом виде путем удаления следов воды при азеотропной отгонке влаги с бензолом.

Строение дисолей (*E*)-азометинкарбоновых кислот (XIII-XXXII) доказано данными ИК и ЯМР ^1H спектров, а состав подтвержден данными элементного анализа. Температуры плавления и данные элементного анализа дисолей (XIII-XXXII) приведены в (Таблице 63). Чистота дисолей (XIII-XXXII) составляет $99.5 \pm 0.4\%$. Полученным соединениям (XIII-XXXII) приписана (*E*)-конфигурация по аналогии с родственными (*E*)-азометинами – производными ванилина и ваниляля, и согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H . Дисоли – производные природных аминокислот – *L*- α -аланина (IV), *L*-валина (VI), *L*-лейцина (VIII), *L*-изолейцина (XI) и *L*-триптофана (X) являются хиральными соединениями и не подвергаются рацемизации в процессе их получения.

В ИК спектрах дисолей (*E*)-азометинкарбоновых кислот (XIII-XXXII) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения (ν , cm^{-1}): $\text{CH}_{\text{аром.}}$ – 3100-3005, 860-640; $\text{CH}_{\text{алиф.}}$ – 2980-2830; $\text{C}=\text{N}$ – 1648-1626; ассим. и симм. валентные колебания $-\text{CO}_2^-$ – 1610-1580, 1415-1405; $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ – 1605-1590, 1515-1505; $\text{C}-\text{O}$ – 1290-1240, 1175-1160, 1030-1015; и отсутствовала полоса поглощения $\text{C}=\text{O}_{\text{альдегид.}}$ – 1700-1685, характерная для исходных бензальдегидов (I, II).

Дисоли (*E*)-азометинкарбоновых кислот (XIII-XXXII). К 50 мл абсолютного метанола при охлаждении до 0°C в атмосфере аргона осторожно прибавляли 0.02 грам-атом металлического натрия. После полного растворения натрия в метаноле, к образовавшемуся раствору метилата натрия прибавляли в один прием 0.01 моль альдегида (I, II) и 0.01 моль аминокислоты (III-XII). Смесь кипятили с обратным холодильником в атмосфере аргона 2 ч до полного растворения всех компонентов реакции. Растворитель удаляли в вакууме. Выход солей (XIII-XXXII) составлял $\sim 100\%$.

Таблица 63.

Температуры плавления и данные элементного анализа (XIII-XXXII).

№	Т. пл., °C	Найдено, %			
		C	H	N	Na
XIII	>320	48.76	3.32	5.94	20.26
XIV	225-227	50.88	3.97	5.70	19.07
XV	248-249	52.87	4.56	5.31	18.04
XVI	212-213	54.75	5.06	4.97	17.10
XVII	167-169	56.23	5.64	4.81	16.25
XVIII	206-207	56.18	5.70	4.85	16.10
XIX	194-195	56.14	5.49	4.92	16.22
XX	275, разл.	61.74	4.25	7.59	12.81
XXI	252-253	59.23	3.28	4.90	15.87
XXII	>320	58.90	3.31	4.75	16.03
XXIII	>320	48.78	3.28	5.92	20.31
XXIV	238-239	50.85	3.89	5.56	19.04
XXV	110-112	52.89	4.56	5.50	18.08
XXVI	282, разл.	54.57	4.72	5.21	17.06
XXVII	187-189	55.99	5.54	4.73	16.04
XXVIII	236-237	56.23	5.47	4.93	16.22
XXIX	262, разл.	56.14	5.60	4.77	16.12
XXX	235-236	61.58	4.35	7.59	12.83
XXXI	249-250	58.63	3.32	4.57	15.84
XXXII	>320	58.70	3.25	4.70	15.81

Продолжение таблицы 63.

№	Формула	Вычислено, %				M вычислено
		C	H	N	Na	
XIII	C ₉ H ₇ NNa ₂ O ₃	48.44	3.16	6.28	20.61	223.14
XIV	C ₁₀ H ₉ NNa ₂ O ₃	50.64	3.82	5.91	19.39	237.16
XV	C ₁₁ H ₁₁ NNa ₂ O ₃	52.60	4.41	5.58	18.30	251.19
XVI	C ₁₂ H ₁₃ NNa ₂ O ₃	54.34	4.94	5.28	17.34	265.22
XVII	C ₁₃ H ₁₅ NNa ₂ O ₃	55.92	5.41	5.02	16.47	279.24
XVIII	C ₁₃ H ₁₅ NNa ₂ O ₃	55.92	5.41	5.02	16.47	279.24
XIX	C ₁₃ H ₁₅ NNa ₂ O ₃	55.92	5.41	5.02	16.47	279.24
XX	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₃	61.37	4.01	7.95	13.05	352.29
XXI	C ₁₄ H ₉ NNa ₂ O ₃	58.96	3.18	4.91	16.12	258.21
XXII	C ₁₄ H ₉ NNa ₂ O ₃	58.96	3.18	4.91	16.12	258.21
XXIII	C ₉ H ₇ NNa ₂ O ₃	48.44	3.16	6.28	20.61	223.14
XXIV	C ₁₀ H ₉ NNa ₂ O ₃	50.64	3.82	5.91	19.39	237.16
XXV	C ₁₁ H ₁₁ NNa ₂ O ₃	52.60	4.41	5.58	18.30	251.19
XXVI	C ₁₂ H ₁₃ NNa ₂ O ₃	54.34	4.94	5.28	17.34	265.22
XXVII	C ₁₃ H ₁₅ NNa ₂ O ₃	55.92	5.41	5.02	16.47	279.24
XXVIII	C ₁₃ H ₁₅ NNa ₂ O ₃	55.92	5.41	5.02	16.47	279.24
XXIX	C ₁₃ H ₁₅ NNa ₂ O ₃	55.92	5.41	5.02	16.47	279.24
XXX	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₃	61.37	4.01	7.95	13.05	352.29
XXXI	C ₁₄ H ₉ NNa ₂ O ₃	58.96	3.18	4.91	16.12	258.21
XXXII	C ₁₄ H ₉ NNa ₂ O ₃	58.96	3.18	4.91	16.12	258.21

**7.18. Квантово-химическое проектирование эндоэдрических
индийсодержащих сложноэфирных производных бакминстерфуллеренов C₆₀
и C₇₀ для разработки радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей
опухолевых новообразований**

В мировую практику клинической онкологии интенсивно внедряются новые современные технологии лечения опухолевых заболеваний – монарная (радиологическое уничтожение новообразований с помощью введения соответствующих короткоживущих радионуклидов), бинарная (или нейтронозахватная) – эта технология разработана для избирательного воздействия на злокачественные новообразования и использует тропные к опухолям препараты, содержащие нерадиоактивные нуклиды (B^{10} , Cd^{113} , Gd^{157} и др.), которые, поглощая тепловые нейтроны, способны генерировать вторичное α -излучение, губительное для целевых опухолевых клеток-мишеней и достаточно безопасное для нормальных, здоровых органов и тканей и триадная – последовательное введение в организм комбинации из двух и более, по отдельности неактивных и безвредных компонентов, тропных к опухолевым тканям и способным в них селективно накапливаться, вступать друг с другом в химическое взаимодействие и уничтожать опухолевые новообразования под действием слабых сенсibiliзирующих внешних воздействий или излучений.

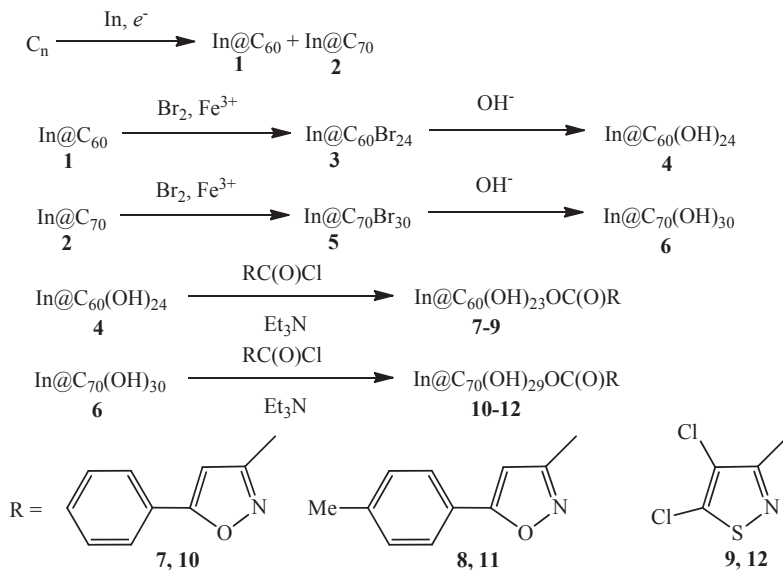
Применение соединений бора для борнейтронозахватной терапии онкологических заболеваний было впервые предложено Locher G.L. еще в 1936 году, при которой тепловые нейтроны улавливаются ядрами ^{10}B . Захват нейтронов приводит к образованию возбужденного ядра ^{11}B , которое расщепляется до высокоэнергичных ионов $^4He^{2+}$ и $^7Li^{3+}$. Гибель опухолевой клетки вызывается высвобождением этих заряженных частиц, которые создают ионизированные треки вдоль своих траекторий, приводящие к повреждению клетки.

Еще одним направлением по разработке кластерных агентов, специфически сорбирующихся и накапливающихся в опухолевых клетках, необходимых для диагностики и лечения рака, является синтез производных карборанов и эндоэдрических элементосодержащих, в том числе радионуклидосодержащих (Y^{90} , Zr^{95} , Fe^{59} , Eu^{147} , Eu^{148} , Eu^{155} , Tm^{170} , Rn^{222} , U^{230} , Pu^{237} , Cm^{240} , Cm^{241} , Es^{253}) бакминсерфуллеренов. Является перспективным изучение, в том числе и методом квантово-химического моделирования, возможности применения и других

нуклидов и радионуклидов для диагностики и терапии онкологических заболеваний. В данной работе представлены результаты квантово-химического проектирования эндоэдрических индийсодержащих производных бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{70} для разработки радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований.

Природный индий (^{49}In) состоит из двух изотопов с массовым числом In^{113} (4.23%) и In^{115} (95.77%). Последний изотоп (In^{115}) обнаруживает очень слабую β -радиоактивность ($T_{1/2} = 6 \cdot 10^{14}$ лет, энергия распада 0.63 МэВ, конечный продукт распада – стабильный изотоп олова Sn^{115}). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов – 190 барн/атом. Из искусственных радиоактивных изотопов индия наиболее важен In^{114*} ($T_{1/2} = 49$ дням, энергия распада 0.191 МэВ, характер распада – изомерный переход и самопроизвольное деление. Энергия распада = 1.642290 ± 0.00300015 МэВ для перехода в Sn^{114} , энергия распада для изомерного перехода = 0.1902900 ± 0.00003 МэВ). Кроме самого изотопа In^{114*} имеется еще 2 его возбужденных состояния, их каналы распада следующие: с испусканием электрона (99,5%) и переходом в Sn^{114} ; и с испусканием позитрона (0,5%) и переходом в Cd^{114} . Энергия распада 1.988700 ± 0.0007 МэВ по каналу Sn^{114} и 1.452000 ± 0.003 МэВ по каналу Cd^{114} [249, 503-511]. Для получения эндоэдрических In^{114*} -содержащих производных бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{70} (**1-12**), была разработана и используется следующая схема синтеза, основанная на электродуговом методе получения эндоэдрических соединений (**1, 2**). Содержание этих соединений (**1, 2**) в саже, полученной действием электродугового разряда с использованием графитовых электродов (C_n) в присутствии эндоэдрического компонента включения (In) обычно не превышает 1-2%, и для получения их в индивидуальном состоянии применяют высокоэффективную препаративную жидкостную хроматографию. Последующей химической модификацией (**1, 2**) путем бромирования и щелочного гидролиза полученных бромидов (**3, 5**) предполагается синтезировать полигидроксилсодержащие производные эндоэдрических бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{70} (**4, 6**). Дальнейшая этерификация полиспиртов (**4, 6**) хлорангидридами гетероциклических карбоновых кислот позволит получить целевые соединения (**7-12**) – перспективные соединения для разработки на их основе агентов для диагностики и терапии онкологических заболеваний, тем более, что интерес к соединениям In связан с использованием его γ -активного изотопа In^{111} ($E_\gamma = 173.247$ КэВ, $t_{1/2} = 2.81$

сут) в качестве радиоактивных меток в моноклональных антителах для диагностики онкологических заболеваний [512, 513].



Было проведено квантово-химическое моделирование электронной структуры и строения эндоэдрических индийсодержащих бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{70} (**1**, **2**), их полибром- (**3**, **5**) и полигидроксипроизводных (**4**, **6**), и моноэфиров – производных гетероциклических карбоновых кислот (**7-12**). Для сравнения также было проведено моделирование аналогичных, не содержащих эндоэдрических объектов включения, т.е. соответствующих «пустых» бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{70} и их производных (**1a-12a**). Были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты соединений (**1**, **1a**, **2**, **2a**) с использованием метода DFT с применением уровня теории B3LYP/MIDI по программе GAMESS [263]. Полные энергии систем вычисленные методом DFT для атома индия (In) и соединений (**1**, **1a**, **2**, **2a**), энергии ВЗМО, НВМО и дипольные моменты, приведены в **Таблице 64**.

Из данных квантово-химических расчетов следует (**Таблица 65**), что энергия связывания ($E_{\text{Связ.}}$) эндоэдрических кластеров (**1**, **2**), полученная по формуле:

$$E_{\text{Связ.}} = E_{(1, 2)} - [E_{(\text{In})} + E_{(1a, 2a)}],$$

демонстрирует значительно более высокую устойчивость эндоэдрических кластеров – производных бакминстерфуллеренов C_{70} по сравнению с их C_{60} -аналогами (Рис. 64).

Таблица 64

Полные энергии систем (E , а. е.) атома индия (In) и соединений (**1**, **1a**, **2**, **2a**), энергии ВЗМО ($E_{ВЗМО}$, а. е.) и НВМО ($E_{НВМО}$, а. е.), и дипольные моменты (D , Дб), вычисленные методом DFT (B3LYP/MIDI).

№	E	$E_{ВЗМО}$	$E_{НВМО}$	D
In	-5721.1470285054	-0.0659	0.0020	0
1	-7979.2010053461	-0.1012	-0.0125	0.01
1a	-2258.0630374274	-0.3025	-0.0213	0
2	-8355.6760622022	-0.1126	-0.0085	1.61
2a	-2634.5215754359	-0.3025	-0.0213	0
7a	-4639.9546459377	-0.2942	0.0172	12.18

Таблица 65

Энергия связывания индийсодержащих эндоэдрических кластеров (**1**, **2**).

№	$E_{связ.}$, а.е.	$E_{связ.}$, кДж/моль
1	0.0090605867	23.76
2	-0.0074582609	-19.56

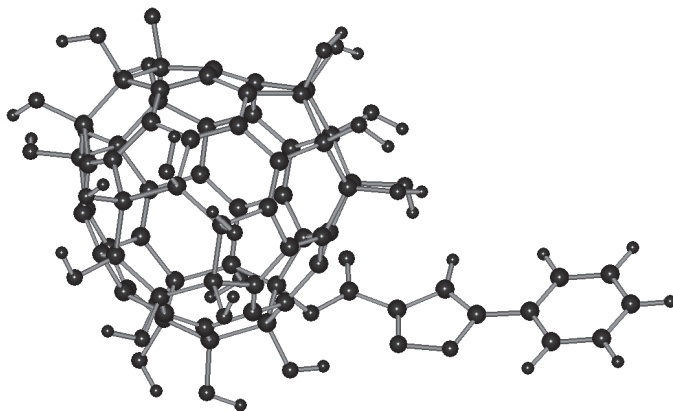


Рис. 64. Квантово-химическая модель C_{60} -кластера (**7a**).

Из данных квантово-химических расчетов следует, что в эндокластерах (**1**, **2**) происходит переход 1 электрона от эндоэдрического металла на НВМО бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{70} с образованием ионов $(In^{+1})[@C_n]^{-1}$. Появление у эндоэдральных металлобакминстерфуллеренов (**1**, **2**) постоянного дипольного момента придает кластерам на основе этих соединений особые свойства, связанные с возможной изотропной ориентацией их молекул в кристаллах и возникновением постоянной поляризуемости. Такие кристаллы должны обладать

сегнетоэлектрическими свойствами и могут найти интересные применения в электронных устройствах.

Перестройка электронной структуры эндоэдральных металлобакминстерфуллеренов (**1**, **2**), связанная с переходом валентных электронов металла на внешнюю по отношению к оболочке область, отражается на таких электронных характеристиках молекулы бакминстерфуллерена, как ее потенциал ионизации и сродство к электрону. Это можно проиллюстрировать результатами квантово-химических расчетов, представленными в **Таблице 63**. Эндоэдрическое инкапсулирование атома In в молекулу фуллерена, с одной стороны, приводит к снижению потенциала ионизации, с другой стороны, энергия сродства к электрону у эндоэдрических бакминстерфуллеренов заметно выше, чем у «пустых» фуллеренов (**1a**, **2a**, **7a**). Основные отличия эндоэдральных металлофуллеренов (**1**, **2**) от полых фуллереновых молекул (**1a**, **2a**, **7a**) связаны с двумя главными особенностями их структуры: нецентральным положением инкапсулированного атома металла (In) в клетке бакминстерфуллеренового нанокластера (**1**, **2**), вследствие чего молекула эндоэдрального бакминстерфуллерена имеет постоянный дипольный момент, наличие которого сказывается на макроскопических характеристиках соответствующих фуллеритов; потенциал взаимодействия молекул, обладающих дипольным моментом, не является сферически симметричным, поэтому составленный из таких молекул квазикристалл должен обладать сильно выраженными анизотропными свойствами. Другая особенность эндоэдральных металлофуллеренов (**1**, **2**) связана с зарядовым состоянием инкапсулированного атома (In) и с переходом валентных электронов от этого атома на внешнюю поверхность молекулы бакминстерфуллерена.

Наличие электронов на наружной поверхности бакминстерфуллереновой оболочки определяет характер межмолекулярного взаимодействия в квазикристалле, в которое наряду с Ван-дер-Ваальсовым, вносит определенный вклад и электростатический механизм. Постоянный дипольный момент молекул эндоэдральных металлобакминстерфуллеренов (**1**, **2**) обуславливает несферический характер их взаимодействия между собой. Это, в свою очередь, способствует образованию протяженных квазиструктур (ансамблей и агрегатов), содержащих некоторое количество подобных молекул, которое должно сохраняться не только в квазикристаллическом состоянии, но и в водных растворах.

Заключение

Эфиры – органические вещества, образующиеся при отнятии молекулы воды от двух молекул спирта (простые эфиры) или от молекулы спирта и молекулы карбоновой кислоты (сложные эфиры). Простые эфиры летучи, плохо растворимы в воде, хорошо растворяют жиры и масла. Некоторые из них находят применение в медицине, например диэтиловый, или серный эфир применяют для ингаляционного наркоза. Сложные эфиры входят в состав эфирных масел, обуславливая их приятный запах, применяются в пищевой и парфюмерной промышленности. К сложным эфирам относятся многие биологически важные вещества – жиры, липиды, нуклеиновые кислоты (полиэфиры фосфорной кислоты и нуклеозидов), некоторые биостимуляторы (ацетилхолин), ряд витаминов, а также лекарственные препараты – эфиры салициловой кислоты, парааминобензойной кислоты (анестезин, новокаин), антибиотики и др. [5].

Простые эфиры – нейтральные вещества, довольно трудно вступающие в реакции. Они не гидролизуются, и для их разложения пользуются концентрированной йодистоводородной кислотой или металлическим натрием при нагревании (реакция Шорыгина). С минеральными кислотами они образуют соли оксония. Сложные эфиры – производные спиртов, у которых водород в гидроксильной группе замещен остатком кислоты (органической или минеральной). Методом меченых атомов (^3H , ^{14}C и ^{18}O) было показано, что при образовании эфиров гидроксил отщепляется от кислоты, а водород от спирта [2].

Сложные эфиры называют по тем кислотам и спиртам, остатки которых входят в их состав (например, этиловый эфир уксусной кислоты – этилацетат). Сложные эфиры в промышленности получают чаще всего при взаимодействии кислот и спиртов в присутствии отнимающих воду средств (обычно концентрированной серной кислоты) – реакция эстерификации, реже при действии ангидридов кислот на спирты, взаимодействии солей кислот с галогенными алкилами, галогенангидридов кислот с алкоголями. Сложные эфиры простейших кислот и спиртов – это жидкости с приятным фруктовым запахом. Большинство из них плохо растворимо в воде, хорошо – в органических растворителях. Сложные эфиры легко гидролизуются с образованием кислоты и спирта (реакция омыления). Восстановление сложных эфиров приводит к образованию спиртов. При действии аммиака, сложные эфиры превращаются в амиды. Сложные эфиры довольно широко распространены в природе и в

значительной степени обуславливают ароматы цветов, плодов и ягод. Многие эфиры находят применение в промышленности и медицине. Эфиры азотной кислоты являются взрывчатыми веществами (*нитроглицерин*), хотя он же применяется и в медицине [5]. Изоамиловый эфир азотистой кислоты (*амилнитрит*) применяется в медицине при грудной жабе и как средство, расширяющее кровеносные сосуды. Некоторые сложные эфиры органических кислот (изоамилацетат, этилбутират и др.) применяют для изготовления искусственных фруктовых эссенций, используемых в производстве кондитерских изделий и в парфюмерии [6].

К простым эфирам относятся такие лекарственные препараты, как *фтавазид*, применяющийся при лечении туберкулеза; *хлортриапизен* – эстрогенный гормон, обладающий физиологической активностью эстрогена, применяется при лечении больных аденомой простаты; α -тубокурарин дихлорид – алкалоид южноамериканского растения *Chondodendron tomentosum*, который находит применение в качестве миорелаксанта [5].

Лекарственный препарат *тропацин* (гидрохлорид тропинового сложного эфира дифенилуксусной кислоты) применяется при лечении болезни Паркинсона и других заболеваний, сопровождающихся повышением мышечного тонуса (статические парезы, параличи и т.д.) и в качестве антидота при отравлении фосфоорганическими соединениями (зарин, зоман, V-газы) [5].

Этерификация ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот, содержащих в своем составе карборановые, гетероциклические, галоидорганические, пероксидные группы и фрагменты природных соединений ряда спиртов, фенолов, алкоксифенолов и оксимов карбонильных соединений, также содержащих ацетиленовые, карборановые, ферроценовые, изоксазольные и изотиазольные, пероксидные и другие фармакофорные фрагменты или заместители, позволяет синтезировать соответствующие простые и сложные эфиры. Использование простой и сложноэфирной связи для создания биологических трейлеров для адресной доставки фармакофорных: полигалоидорганических, борорганических или гетероциклических соединений в целевые клетки-мишени, является перспективным направлением современной органической химии [514-516].

Благодарности

Автор монографии выражает глубокую благодарность за неоценимую помощь при подготовке монографии академику, д.х.н., проф. В.Е. Агабекову; член-корр., д.х.н., проф. В.И. Поткину, член-корр., д.х.н., проф. А.В. Бильдюкевичу; д.х.н., проф. В.Н. Пшеничному; д.х.н. Н.В. Ковганко, д.х.н. В.А. Книжникову, д.х.н. Н.Г. Козлову, д.х.н. Р.В. Кабердину, д.х.н. В.М. Зеленковскому, д.х.н. Р.А. Гаджины, д.х.н. Р.Т. Тлегенову; к.х.н. А.П. Ювченко, к.х.н. К.Л. Мойсейчуку; к.х.н. Л.Б. Бересневич; к.х.н. В.А. Азарко, к.х.н. Т.Д. Зверевой; к.х.н. Д.А. Рудакову; к.х.н. Н.И. Нечай; к.х.н. Е.В. Вашкевич; к.х.н. С.С. Ковальской; к.х.н. В.Л. Широкому; к.х.н. С.К. Петкевичу; н.с. З.П. Зубрейчук и н.с. Н.А. Жуковской за оказанное содействие, помощь и поддержку, ценные советы и конструктивные замечания. Выражает благодарность к.х.н. Е.Д. Скаковскому, к.х.н. М.М. Огородниковой, н.с. Е.Г. Залесской и другим сотрудникам Института физико-органической химии и Института химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси за помощь при проведении физико-химических исследований.

Автор выражают благодарность светлой памяти член-корр., д.х.н., проф. Ю.А. Ольдекопа (17.11.1918 г. – 31.12.1992 г.) и член-корр., д.х.н., проф. Н.А. Майера (09.01.1932 г. – 24.08.2012 г.), под чьим руководством авторам довелось работать и в соавторстве с которыми опубликовать несколько научных статей.

Библиография

- [1] The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters. / Ed. S. Patai. – London: Wiley, 1969. – 630 p.
- [2] Общая органическая химия. В 12 т. / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора. / Под ред. О. И. Сазерленда. – М.: Химия, 1983. 728 с.
- [3] Haslam E. Chemistry of Vegetable Tannins. – London: Academic, 1966. – 320 p.
- [4] Karrer W. Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe. –Basel: Birkhauser Verlag, 1958. 414 s.
- [5] Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2 т. – М.: ООО Издательство Новая Волна, Издатель С. Б. Дивов, 2001. Т. 1. – 540 с.; Т. 2. – 608 с.
- [6] Войткевич С.А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. – М.: Пищевая промышленность, 1994. – 594 с.
- [7] Ohloff G. Scent and Fragrances. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. – 460 p.
- [8] Ohloff G., Thomas C. C. Commentin Gustation and Olfaction. – N.-Y.: Acad. Press., 1971. – 640 p.
- [9] Thomas C. C. Molecular Basis of Odor. – Springfield: Wiley, 1970. – 520 p.
- [10] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. – М.: Химия, 1974. – 768 с.
- [11] Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
- [12] Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов. – Волгоград: Волгоградская медицинская академия, 2001. 320 с.
- [13] Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Козлов Н.Г., Мурашко В.Л., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П., Ольховик В.К. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2002. № 4. С. 54-56.
- [14] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Поткин В.И. // ЖПХ. 2003. Т. 76. Вып. 1. С. 107-110.
- [15] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ковганко Н.В. // ХПС. 2003. № 3. С. 215-218.
- [16] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Ковганко Н.В. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 3. С. 376-382.
- [17] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Ольховик В.К., Поткин В.И. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 1360-1364.

- [18] 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.
- [19] Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 4. С. 518-522.
- [20] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Ковальская С.С., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 320-323.
- [21] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зеленковский В.М., Прокопчук Н.Р., Филанчук Л.П., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 1. С. 111-118.
- [22] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 2. С. 245-248.
- [23] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Широкий В.Л., Мурашко В.Л., Хрусталеv В.Н., Антипин М.Ю. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 965-971.
- [24] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Вашкевич Е.В., Махнач С.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 3. С. 393-395.
- [25] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 3. С. 396-400.
- [26] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Вашкевич Е.В. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. М.: 1998. D11.
- [27] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 9. С. 1271-1276.
- [28] Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения. / Под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова. – М.: Наука, 1973. – 752 с.
- [29] Кабердин Р.В., Поткин В.И. Полихлор-1,3-бутадиены. – Минск: Навука і тэхніка, 1991. – 176 с.
- [30] Петкевич С.К. Синтез полифункциональных соединений на основе арил-3,4,4-трихлор-3-бутен-1-онов и 1,1,4,4-тетрахлор-1-бутен-3-она. / Автореферат диссертации на соискание ученой степени к. х. н. – Минск, 2008. – 22 с.
- [31] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Козлов Н.Г. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2003. № 2. С. 45-49.
- [32] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Петкевич С.К., Соколов С.Н., Ковганко Н.В. // ХПС. 2003. № 1. С. 11-14.
- [33] 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.

- [34] 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.
- [35] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петкевич С.К., Ковганко Н.В. // ХПС. 2006. № 3. С. 212-215.
- [36] Дикусар Е.А., Нечай Н.И., Поткин В.И., Кабердин Р.В., Козлов Н.Г., Ковганко Н.В. // ХПС. 2003. № 2. С. 140-143.
- [37] Нечай Н.И., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Кабердин Р.В. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 7. С. 1050-1055.
- [38] Поткин В.И., Дикусар Е.А., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1492-1495.
- [39] Дикусар Е.А. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 12. С. 2030-2035.
- [40] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петкевич С.К., Ювченко А.П. // Тезисы IV Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ». 25-30 июня 2006 г. Сыктывкар: Ин-т Коми НЦ УрО РАН, 2006. С. 66.
- [41] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П. // Вестник Фонда фундаментальных исследований. 2006. № 3. С. 99-101.
- [42] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Тлегенов Р.Т. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2007. № 2. С. 62-64.
- [43] Общая органическая химия. В 12 т. / Под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. / Т. 1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения. / Под ред. Стоддарта Дж. Ф. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
- [44] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Поткин В.И. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 104-123.
- [45] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 2. С. 202-206.
- [46] Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 5. С. 679-683.
- [47] Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 977-980.
- [48] Шутова Т.Г., Агабеков В.Е., Дикусар Е.А., Ювченко А.П. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2006. № 3. С. 30-37.
- [49] Organic peroxides. In 3 vols. / Ed. D. Swern. – NY: Wiley-Intter-Science, 1970-1972. Vol. 1. – 654 p.; Vol. 2. – 963 p.; Vol. 3. – 384 p.
- [50] Patai S. The chemistry of peroxides. – Chichester, NY, Brisbane, Toronto,

Singapore: John Wiley & Sons, 1983. – 840 p.

[51] Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. – М.: Химия, 1972. – 448 с.

[52] Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. Сб.: Химия и технология новых веществ и материалов. / Под. ред. А. В. Бильдюкевича. – Мн.: УП Технопринт, 2005. С. 230-245.

[53] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Гуринова Е.С., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 1692-1697.

[54] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мурашко В.Л., Махнач С.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 791-797.

[55] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольховик В.К. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1496-1500.

[56] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 8. С. 1810-1817.

[57] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 1. С. 81-85.

[58] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 5. С. 807-811.

[59] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Капсарова М.В. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1995. № 3. С. 67-72.

[60] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Жуковская Н.А., Мурашко В.Л., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 1556-1559.

[61] Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // ЖОРХ. 2002. Т. 38. Вып. 2. С. 173-177.

[62] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольховик В.К., Матвеев Ю.В. // Тезисы XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 24-26 июня 2003 г. – М., 2003. С. 35-36.

[63] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Мурашко В.Л. // ЖОРХ. 2003. Т. 39. Вып. 2. С. 188-193.

[64] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Козлов Н.Г. // ЖОРХ. 1995. Т. 31. Вып. 3. С. 338-342.

[65] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Козлов Н.Г. // Тезисы докладов 1-го совещания Лесохимия и органический синтез. 3-6 октября 1994 г. – Сыктывкар, 1994. С. 31.

- [66] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. Вып. 4. С. 542-547.
- [67] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по металлоорганической химии. 25-29 сентября 1995 г. – Нижний Новгород, 1995. Т. 1. С. 2.
- [68] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Книжников В.А. // Тезисы докладов II-го совещания Лесохимия и органический синтез. 1-4 октября 1996 г. – Сыктывкар, 1996. С. 49.
- [69] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Ковальская С.С., Ювченко А.П., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 12. С. 1780-1784.
- [70] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. // Тезисы докладов Всероссийской конференции Химия и технология растительных веществ. 25-30 сентября 2000 г. – Сыктывкар, 2000. С. 58.
- [71] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зеленковский В.М., Вашкевич Е.В., Ювченко А.П., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 1. С. 21-26.
- [72] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 8. С. 1152-1157.
- [73] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 4. С. 1160-1164.
- [74] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зеленковский В.М., Мойсейчук К.Л. // Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. Сентябрь 1990 г. – Горький, 1990. С. 23.
- [75] Yuvchenko A.P., Mojsejchuk K.L., Dikusar E.A. // Programme, abstracts and participants of XYth international conference on organometallic chemistry. August 9-14, 1992. – Warsaw, Poland, 1992. P. 200.
- [76] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Зеленковский В.М., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 204-212.
- [77] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 1992. Т. 28. Вып. 8. С. 1561-1565.
- [78] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 8. С. 1140-1145.
- [79] Граймс Р. Карбораны. – М.: Мир, 1974. – 224 с.
- [80] Casanova J. The Borane, Carborane, Carbocation Continuum. – New York: Wiley-Interscience, 1998. – 437 p.
- [81] Калинин В.Н., Ольшевская В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 4. С. 801-822.

- [82] Рудаков Д.А. Синтез галогензамещенных 7,8-дикарба-нидо-ундекарборатов и металлкарборанов железа и кобальта. – Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Минск, 2007. – 22 с.
- [83] Поткин В.И., Рудаков Д.А. // Сб. Химия и технология новых веществ и материалов. Вып. 2. – Минск: Белорусская наука, 2008. С. 337-373.
- [84] Soloway A.H., Tjarks W., Barnum B.A., Rong F.-G., Barth R.F., Codogni I.M., Wilson J.G. // Chem. Rev. 1998. Vol. 98. N 4. P. 1515-1562.
- [85] Hawthorne M.F., Maderna A. // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. N 12. P. 3421-3459.
- [86] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Бей М.П., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А. // Тезисы докл. II Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул». 3-5 октября 2006 г. – Минск, 2006. PR-44.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] 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.
- [90] 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.
- [91] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Мельничук Л.А. // ХПС. 2004. № 5. С. 388-392.
- [92] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А., Ювченко А.П., Бей М.П. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 440-443.
- [93] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Мойсейчук К.Л. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1996. № 2. С. 119-121.
- [94] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Махнач С.А., Филанчук Л.П. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 1813-1817.
- [95] Ювченко А.П., Маркина А.Я., Прокопчук Н.Р., Зверева Т.Д., Дикусар Е.А., Паплевко И.Г. // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 3. С. 472-475.
- [96] 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.

- [97] 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.
- [98] 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: Белорус. наука, 2008. – С. 78-81.
- [99] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Кадуцкий А.П., Щуровская А.В., Ювченко А.П., Бей М.П. // Химия, структура и функция биомолекул. Материалы III Международной конференции, г. Минск, 1-3 октября 2008 г. / Институт биоорганической химии НАН Беларуси. – Минск: Право и экономика, 2008. С. 92-93.
- [100] 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.
- [101] Шулов Л.М., Хейфиц Л.А. Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства: Справ. – М.: Агропромиздат, 1990. – 208 с.
- [102] Shaikh Y. Speciality Aroma Chemicals in Flavors and Fragrance. – Illinois: Allured publishing corporation, Carol Stream, 2002. – 165 p.
- [103] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т., Утениязов К.У. Азометины на основе ванилина и ваниляля. – Нукус: Каракалпакстан, 2007. –207 с.
- [104] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Однобурцев Б.А. // Сб. научных трудов «Химия и технология новых веществ и материалов». Вып. 2. – Минск: Белорусская наука, 2008. – С. 306-336.
- [105] Дикусар Е.А., Выглазов О.Г., Мойсейчук К.Л., Жуковская Н.А., Козлов Н.Г. // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 1. С. 122-126.
- [106] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ХПС. 2005. № 1. С. 74-75.
- [107] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 7. С. 1015-1019.
- [108] Дикусар Е.А. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 6. С. 1043-1045.
- [109] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 11. С. 1671-1680.
- [110] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И., Дикусар Е.А. // ХПС. 2004. № 1. С. 70-73.
- [111] Козлов Н.Г., Гусак К.Н., Терешко А.Б., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 5. С. 738-743.

- [112] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Огородникова М.М. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 1484-1486.
- [113] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1871-1875.
- [114] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зеленковский В.М., Малама А.А., Дубовик С.В. // ХПС. 2005. № 2. С. 164-169.
- [115] 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.
- [116] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зеленковский В.М. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 1. С. 87-94.
- [117] 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.
- [118] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 3. С. 383-388.
- [119] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2006. № 4. С. 75-81.
- [120] Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 9. С. 1314-1319.
- [121] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 1487-1492.
- [122] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 809-814.
- [123] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Азарко В.А., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 306-309.
- [124] Скатецкий В.В., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // Новые лекарственные средства: успехи и перспективы. – Уфа: Гилем, 2005. – С. 61-62.
- [125] 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.
- [126] 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.
- [127] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2007. № 3. С. 56-58.
- [128] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Малама А.А. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2007. № 4. С. 56-61.

- [129] 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.
- [130] 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.
- [131] Азарко В.А., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Международная научно-техническая конференция Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2007). Тезисы докладов. 16-19 июля 2007 г. – Гомель, Беларусь, 2007. – С. 102-103.
- [132] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Азарко В.А., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 1700-1702.
- [133] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Азарко В.А., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 2. С. 303-307.
- [134] Дикусар Е.А. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 642-644.
- [135] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 969-971.
- [136] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 1334-1337.
- [137] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 8. С. 1178-1184.
- [138] Скатецкий В.В., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 10. С. 1488-1494.
- [139] 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.
- [140] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Однобурцев Б.А. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 10. С. 1527-1530.
- [141] 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.
- [142] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2007. № 1. С. 52-53.

- [143] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ковганко Н.В., Тлегенов Р.Т. // Программа II Международной научной конференции «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений». 10-13 октября 2007. – Алматы, Казахстан. – С. 198.
- [144] Dikusar E.A., Kozlov N.G., Tlegenov R.T., Yuvchenko A.P., Shabunya P.S. // The IInd International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova “Achievements and Perspectives of Modern Chemistry”. Abstracts of Communications. October 1-3, 2007. – Chisinau, Moldova. – PP 069. P. 120.
- [145] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т., Ювченко А.П. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2008. № 1. С. 54-56.
- [146] 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.
- [147] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т., Поткин В.И. // ХПС. 2008. № 3. С. 111-113.
- [148] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ХПС. 2004. № 2. С. 154-156.
- [149] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Выглазов О.Г. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 4. С. 642-644.
- [150] Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Выглазов О.Г. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 12. С. 2007-2010.
- [151] Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Выглазов О.Г. // ХПС. 2007. № 4. С. 307-310.
- [152] Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Залеская Е.Г., Выглазов О.Г., Курман П.В. // ХПС. 2008. № 1. С. 65-66.
- [153] Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Залеская Е.Г., Курман П.В., Выглазов О.Г. // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 4. С. 606-610.
- [154] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Выглазов О.Г. // ХПС. 2008. № 6. С. 558-560.
- [155] Дикусар Е.А., Жуковская Н.А. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 9. С. 1406-1408.
- [156] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Химия и технология новых веществ и материалов. Сб. научных трудов. Вып. 3. Минск: «Беларуская наука», 2009. С. 395-421.
- [157] Дикусар Е.А., Выглазов О.Г., Чуйко В.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д., Широкий В.Л., Лашицкая Е.В. // Химресурс. 2009. № 5 (06). С. 18-20.
- [158] Дикусар Е.А. // Химресурс. 2010. № 2 (09). С. 15-16.

- [159] Дикусар Е.А. // Химресурс. 2010. № 3 (10). С. 36-37.
- [160] Дикусар Е.А. Пероксиацетилениды металлов (Hg, Ag, Li) в синтезе функционально замещенных диалкилпероксидов. // Автореф. дисс...к.х.н. Минск, 2010.
- [161] Дикусар Е.А. // Химресурс. 2010. № 4 (11). С. 32-36.
- [162] Дикусар Е.А. // Химресурс. 2010. № 5 (12). С. 39-41.
- [163] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т. // Химресурс. 2010. № 6 (13). С. 39-47.
- [164] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2011. № 4. С. 105-120.
- [165] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т., Утениязов Р.У. Аминовые соли органических кислот. Нукус: «Каракалпакстан», 2009. – 143 с.
- [166] 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. Нукус: «Каракалпакстан», 2010. – 224 с.
- [167] 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. Нукус: «Билим», 2010. – 226 с.
- [168] 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.
- [169] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 612 с.
- [170] Дикусар Е.А., Ювченко А.П. Пероксиацетилениды металлов в синтезе диалкилпероксидов. Методы получения, свойства, применение. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 140 с.
- [171] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Поткин В.И. Функционально замещенные производные ацетилена. Синтез, структура, свойства и применение. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, 2013. – 500 с.
- [172] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Соли органических кислот и аминов. Синтез, структура, биологическая активность. Saarbrücken, Deutschland:

LAP LAMBERT Academic Publishing / AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, 2013. – 250 с.

[173] Дикусар Е.А. // Химресурс. 2010. № 1 (08). С. 20-22.

[174] Сарафанова Л.А. Пищевые добавки. Энциклопедия. СПб.: ГИРД, 2003. 688 с.

[175] Flavors & Fragrances. Featuring Naturals and Essential Oils. Aldrich International Edition, 1998-1999. 162 p.

[176] Dennis M. // Chem. Ind. 1997. No. 9. 997-100.

[177] Robertson I. // Chem. Br. 1998. No. 7. P. 27-30.

[178] Lucchesi C.A. // Anal. Chem. 1979. Vol. 51. P. 224A.

[179] Culp R.A., Noakes J.E. // Agric. Food Chem. 1992. Vol. 40. P. 1892; 1990. Vol. 38. P. 1249.

[180] Ткачёв А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Издательско-полиграфическое предприятие «Офсет», 2008. 969 с.

[181] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Выглазов О.Г. // Сборник тезисов конференции «Актуальные проблемы химии природных соединений». Академия наук республики Узбекистан. Институт химии растительных веществ им. академика С.Ю. Юнусова. 18-19 марта 2009 г. Ташкент, Узбекистан, 2009. С. 67.

[182] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т. // VII Международный симпозиум по фенольным соединениям: фундаментальные и прикладные аспекты. Материалы докладов. 19-23 октября 2009 г. М.: Ин-т физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, 2009. С. 82-83.

[183] Дикусар Е.А., Выглазов О.Г., Чуйко В.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д., Широкий В.Л., Лашицкая Е.В. // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов и перспективы их развития. Материалы Междунар. научн.-техн. конф. в 2 ч. Минск, 25-27 ноября 2009 г. Мн.: БГТУ, 2009. Ч. 2. С. 203-206.

[184] 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.

[185] Dikusar 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.

- [186] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегинов 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.
- [187] 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.
- [188] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Ювченко А.П., Бей М.П., Азарко В.А., Тлегинов 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.
- [189] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Ювченко А.П., Тлегинов 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.
- [190] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Поткин В.И., Стёпин С.Г. // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности: материалы международной научной конференции. Витебск, 15-16 ноября 2011 г. В 2 ч. Ч. 2. Витебск: УО «ВГТУ», 2011. С. 216-218.
- [191] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Стёпин С.Г. // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности: материалы международной научной конференции. Витебск, 15-16 ноября 2011 г. В 2 ч. Ч. 2. Витебск: УО «ВГТУ», 2011. С. 219-221.
- [192] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Клецков А.В., Козлов Н.Г., Золотарь Р.М., Чепик О.П., Ювченко А.П. // Тез. докл. XXVI Междунар. научно-технич. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ-2012)». Минск, 2-4 октября 2012 г. Минск, 2012. С. 86.
- [193] Першина Л. А., Ефанов М. В. // ХПС. 1997. № 2. С. 42-45.
- [194] Дейнеко И.П. // ХПС. 2012. № 1. С. 5-20.
- [195] Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты. / Отв. ред. Н.В. Загоскина, Е.Б. Бурлакова. М.: Научный мир, 2010. 400 с.
- [196] Кабиев О.Н., Балмуханов С.Б. Природные фенолы - перспективный класс противоопухолевых и радиопотенцирующих соединений. М.: Медицина, 1975. 190 с.

- [197] Запроматов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М.: Высшая школа, 1974. 214 с.
- [198] Запроматов М.Н. Фенольные соединения: Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.
- [199] Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 247 с.
- [200] Барабой В.А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. Киев: Наукова Думка, 1976. 260 с.
- [201] Барабой В.А. Растительные фенолы и здоровье человека. М.: Наука, 1984. 155 с.
- [202] Барабой В.А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. Киев, 1986. 210 с.
- [203] Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 1977. 240 с.
- [204] Волюнец А.П. Фенольные соединения в жизнедеятельности растений. Минск: Беларуская Наука, 2013. 283 с.
- [205] Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955. 840 с.
- [206] Вацура К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976. 528 с.
- [207] Берлин А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии. М.: Химия, 1973. 368 с.
- [208] Словарь органических соединений: строение, физические и химические свойства важнейших органических соединений и их производных. / Под ред. И. Хейльборн и Г.М. Бэнбери. М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. Т. 1. 1072 с.; Т. 2. 982 с.; Т. 3. 978 с.
- [209] Ford R.C. Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecules. New York: Dekker, 1976. 385 p.
- [210] Schulte K., Rucker G. // Progr. Drug. Res. Basel-Stuttgart. 1970. Vol. 14. P. 387-563.
- [211] Zeelen F.J. Medicinal Chemistry of Steroids. Amsterdam e.a.: Elsevier Sci. Publ., 1990. 357 p.
- [212] Физер Л., Физер М. Стероиды. М.: Мир, 1964. 982 с.
- [213] Климочкин Ю.Н., Коржев И.Р. IX Международная научная конференция «Химия и технология каркасных соединений». Волгоград, 5-7 июня 2001. Тезисы

- докладов. Волгоград: РПК Политехник, 2001. С. 135. / РЖХим. 2002. 02.18-19Ж88.
- [214] Dodziuk H., Demchuk O., Kozminski W., Doldonos G. // Polish J. Chem. 2003. Vol. 77. P. 333.
- [215] Поздняков В.В., моисеев И.К. // ЖОрХ. 2003. Т. 39. С. 295.
- [216] Гаврилов А.С., Голод Е.Л., Качала В.В., Уграк Б.И. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. С. 1822.
- [217] Цыпин В.Г., Певзнер М.С., Голод Е.Л. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. С. 1843.
- [218] Пименов А.А., Макарова Н.В., Моисеев И.К., Земцова М.Н. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. С. 1872.
- [219] Knoll W., Bobek M.M., Giester G., Brinker U.H. // Tetrahedron Lett. 2001. Vol. 42. P. 9161.
- [220] Шокова Э.А., Хомич Е.В., Ахметов Н.Н., Вацуро И.М., Лузиков Ю.Н., Ковалев В.В. // ЖОрХ. 2003. Т. 39. С. 400.
- [221] Но Б.И., Шишкин В.Е., Зотов Ю.Л., Шишкин Е.В. Химия, химические технологии и химическое машиностроение. Тезисы докладов отчетной конференции «Совершенствование организации научных исследований по тематическим планам высших учебных заведений министерства образования России» за 1999-2001 годы. Ч. 1. М.: РХТУ, 2002. С. 84. / РЖХим. 2003. 03.04-19Ж130.
- [222] Но Б.И., Бутов Г.М., Мохов В.М., Паршин Г.Ю. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. С. 316.
- [223] Макарова Н.В., Моисеев И.К., Земцова М.Н. // ЖОХ. 2002. Т. 72. С. 978.
- [224] Лапина Т.В., Лубнина И.Е., Зефирова О.Н. История химии: область науки и учебная дисциплина. К 100-летию профессора Н.А. Фигуровского. М.: МГУ, 2001. С. 156. / РЖХим. 2002. 02.24-19Ж113.
- [225] Красников С.В., Обухова Т.А., Бетнев А.Ф., Клюев И.В. III Всероссийский симпозиум по органической химии «Стратегия и тактика органического синтеза». Ярославль, 3-6 марта 2001. Тезисы докладов. Ярославль, 2001. С. 64. / РЖХим. 2002. 02.24-19Ж116.
- [226] Чичков М.В., Пикелова Ю.С., Моисеев И.С. XI Всероссийская студенческая научная конференция, посвященная 80-летию химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького (1921-2001). «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Тезисы докладов. Екатеринбург, 25-27 апреля 2001. Ч. 2. Екатеринбург: УрГУ, 2001. С. 35. / РЖХим. 2003. 03.03-19Ж125.

- [227] Климова Н.В., Авдюнина Н.И., Пятин Б.М., Лезина В.П., Троицкая В.С., Цветкова Е.А. // Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36. С. 14.
- [228] Макарова Н.В. Автореф. дис. ... д.х.н. Волгоград, 2002. . / РЖХим. 2002. 02.23-19Ж120Д.
- [229] Gaines G.L. Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces. New York, London and Sydney: Wiley-Interscience, 1966.
- [230] Джейкок М., Пардит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984.
- [231] Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технологические применения. М.: Мир, 1977. Т. 7. С. 340-433.
- [232] Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1056 с.
- [233] Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1985. Bd. E5. Tl. 1. 890 s.
- [234] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
- [235] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.
- [236] Мономеры для поликонденсации. / Под ред. В.В. Коршака. М.: Мир, 1976. 632 с.
- [237] Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А., Шмидт Э.Н. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск: Наука, 1987. 97 с.
- [238] Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001. 376 с.
- [239] Щеглов Ю.В., Никишин Г.И., Дюсенов М.И., Мусикаев Д.А., Яковец В.П. // А.с. СССР 218563 (1967). // Бюл. Изобр. СССР. 1968. № 17.
- [240] Haglid F.R. // Пат. 3803189 (1974). США. // РЖХим. 1975. 50363П.
- [241] Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. 944 с.
- [242] Пат. 2921220 (1980). ФРГ. // С. А. 1981. Vol. 94. No. 83622u.
- [243] Пат. 2925012 (1980). ФРГ. // С. А. 1981. Vol. 94. No. 15635q.
- [244] Пат. 1534599 (1968). ФРГ. // С. А. 1969. Vol. 71. No. 13992r.
- [245] Ольдекоп Ю.А., Кабердин Р.В., Жидков Ю.Н. // ЖОрХ. 1978. Т. 14. Вып. 3. С. 484.
- [246] Roedig A., Foure M. // Chem. Ber. 1976. Bd. 109. No. 6. S. 2159.
- [247] Тахистов В.В. Практическая масс-спектрометрия органических соединений. Л.: Изд. ЛГУ, 1977. 268 с.

- [248] Тахистов В.В., Родин А.А., Максимова Б.Н. // Усп. хим. 1991. Т. 60. Вып. 10. С. 2143.
- [249] Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 томах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. Т. 1. 607 с.; Т. 2. 670 с.
- [250] Singh T.D., Taft R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 3867.
- [251] Roedig A., Ritschel W. // Lieb. Ann. 1983. No. 1. S. 13.
- [252] Roedig A., Ritschel W. // Chem. Ber. 1983. Bd. 116. No. 4. S. 1595.
- [253] Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
- [254] Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических реакций. М.: Наука, 1971. 782 с.
- [255] Roedig A., Kloss R. // Chem. Ber. 1957. Bd. 90. No. 12. S. 2902.
- [256] Шамшурин А.А., Кример М.З. Физико-химические свойства пестицидов. Справочник. М.: Химия, 1976. 328 с.
- [257] Кабердин Р.В., Николаева Е.Е., Поткин В.И., Ольдекоп Ю.А. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 3. С. 494.
- [258] Поткин В.И., Кабердин Р.В., Петкевич С.К., Курман П.В. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 8. С. 1150-1156.
- [259] Бархаш В.А. Неклассические карбкатионы. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1984. С. 10-102.
- [260] Testa B., Kramer S.D., Wunderli-Allenspach H., Folkers G. Pharmacokinetic Profiling in Drug Research. Biological, Physicochemical and Computational Strategies. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 400 p.
- [261] Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. Vol. 10. N 2. P. 209.
- [262] Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. Vol. 10. N 2. P. 221.
- [263] 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. 1347-1363.
- [264] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Рудаков Д.А., Кутень С.А. // Сб. трудов I Международной Интернет-конф.: На стыке наук. Физико-химическая серия. Казань, 24-25 января 2013 г. Казань: Из-во «Казанский ун-т», 2013. С. 81-82.
- [265] Hosmane N.S., Maquire J.A., Zhu Y. Boron and Gadolinium Neutron Capture Therapy for Cancer Treatment. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012. 300 p.
- [266] Котенко К.В., Соловьев В.Ю., Бушманов А.Ю., Перминова В.А. // Мед. радиобиол. и радиац. безопас. 2012. Т. 57. № 3. С. 66-67.

- [267] Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Брагин В.И., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кисин А.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 3. С. 324-328.
- [268] Рудаков Д.А., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. // Известия Академии наук. Серия химич. 2007. № 5. С. 888-891.
- [269] Поткин В.И., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 4-7 сентября 2007 г., г. Одесса: Тезисы докладов. – Киев: Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2007. С. 589.
- [270] Рудаков Д.А., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Широкий В.Л. // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (23-28 сентября 2007 г.): В 5 т.; Т. 1. – М.: Граница, 2007. С. 408.
- [271] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 11. С. 1618-1621.
- [272] 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.
- [273] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Зверева Т.Д., Петкевич С.К., Огородникова М.М., Ювченко А.П., Бей М.П. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 420-423.
- [274] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Зверева Т.Д., Петкевич С.К., Огородникова М.М., Ювченко А.П., Бей М.П. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 910-913.
- [275] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Зверева Т.Д., Зубенко Ю.С., Рудаков Д.А., Широкий В.Л. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 489-491.
- [276] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Нагиева Ш.Ф., Мамедова А.А., Бей М.П., Ювченко А.П. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции, 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.
- [277] 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.

- [278] Бей М.П., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Зеленковский В.М. // XI International Conference «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов ICHMS'2009». Тезисы докладов. / Editors: D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, T.N. Veziroglu, V.V. Skorokhod. 25-31 августа 2009 г. Yalta, Crimea, Ukraine. Kiev: AHEU, 2009. С. 384-387.
- [279] Рудаков Д.А., Курман П.В., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д. // 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. 26.
- [280] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Солдатов А.Г., Пушкарчук А.Л., Пушкарчук В.А. // Первая международная конференция «Междисциплинарные исследования и технологии будущего», IDRFT'2011. Сборн. тез. и прогр. 16-18 мая 2011 г. Минск, Беларусь. С. 41-42.
- [281] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А. // Матер. за 7-а Международн. научн. практич. конф. «Найновите постижения на европейската наука», 17-25-ти юни 2011 г. Т. 35. Химия и химически технологии. София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2011. С. 7-9.
- [282] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Петкевич С.К., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А. // 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. 33-35.
- [283] 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.
- [284] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Рудаков Д.А., Клецков А.В., Пушкарчук А.Л., Солдатов А.Г. // Химия, структура и функции биомолекул. IV Международная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика А.А. Ахрема. Минск, 17-19 октября 2012 г. Минск, 2012. С. 99.
- [285] Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Стёпин С.Г. // Вестник фармации. 2013. № 1-58. С. 20-23.
- [286] 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.

- [287] Ляхов А.С., Ивашкевич Л.С., Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Говорова А.А., Петрусевич Ю.И. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 6. С. 1054-1056.
- [288] Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия: физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 394 с.
- [289] Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Кутень С.А. // Materiály IX mezinárodní vědecko-praktická konference «Moderní vymoženosti vědy - 2013». Díl 65. Chemie a chemická technologie. 27 Ledna – 05 února 2013 roku. Praha: Publishing House «Education and Science» s.r.o., 2013. S. 43-47.
- [290] Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Солдатов А.Г. // Тез. докл. XI Междунар. научно-практич. конф. «Нанотехнологии – производству». 10-12 апреля 2013 г., г. Фрязино. Фрязино, 2013. С. 11-12.
- [291] Dikusar E.A., Zelenkovski V.M., Potkin V.I., Rudakov D.A., Kuten S.A., Soldatov A.G. // Proceedings of International Conference Nanomeeting-2013. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes. Minsk, Belarus, 24-27 May, 2013. Ed. V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam, 2013. P. 324-327.
- [292] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л., Рудаков Д.А., Солдатов А.Г. // Тез. докл. IX Всероссийской конференции «Химия и медицина» с молодежной научной школой по органической химии. 4-8 июня 2013 г. Уфа-Абзаково: ИОХ УНЦ РАН, 2013. С. 170.
- [293] Javid M., Brownell G.L., Swirt W.H. // J. Clin. Invest. 1952. Vol. 31. No. 7. P. 603.
- [294] Hawthorne M.F. // Mol. Med. Today. 1998. P. 174.
- [295] Hawthorne M.F., Varadarajan A., Knobler C.B., Chakrabarti S. // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. P. 5365.
- [296] Goudgaon N.M., El-Kattan G.F., Schinazi R.F. // Nucleosides and Nucleotides. 1994. Vol. 13. No. 1-3. P. 849.
- [297] Endo Y., Taoda Y. // Tetrahedron Lett. 1999. Vol. 40. P. 9073.
- [298] Stibr B., Holub J., Plešek J., Jelinek T., Gruner B., Teixidor F., Vinas C. // J. Organomet. Chem. 1999. Vol. 582. No. 1. P. 282.
- [299] Oliva J.M., Vinas C. // J. Molecular Struct. 2000. Vol. 556. No. 1. P. 33.
- [300] Valliant J.F., Schaffer P. // J. Inorg. Biochem. 2001. Vol. 85. No. 1. P. 43.

- [301] Marshall W.J., Young R.J.J., Grushin V.V. // *Organometallics*. 2001. Vol. 20. P. 523.
- [302] Bregadze V.I., Sivaev I.B., Gabel D., Wohrle D. // *J. Porphyrins and Phthalocyanines*. 2001. Vol. 5. P. 767.
- [303] Wilko R., Verbakel S., Sauerwein W., Hideghety K., Stecher-Rasmussen F. // *Intern. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 2003. Vol. 55. No. 3. P. 743.
- [304] Mauri P.L., Basilico F., Pietta P.G., Pasini E., Monti D., Saurwein W. // *J. Chromatogr. B*. 2003. Vol. 788. No. 1. P. 9.
- [305] Kuroiwa T., Miyatake S.I., Kajimoto Y., Kawabata S., Kuroda Y., Imahori Y., Kirihata M., Ono K. // *Intern. Congress. Series*. 2004. Vol. 1259. No. 1. P. 39.
- [306] Suzuki M., Sakurai Y., Masunaga S., Kinashi Y., Nagata K., Ono K. // *Intern. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 2004. Vol. 58. No. 3. P. 892.
- [307] Mollard A., Zharov I. // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. No. 25. P. 10172.
- [308] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К. // *Весті НАН Б. Сер. хім. наук*. 2012. № 3. С. 102-104.
- [309] Wankhede K.S., Vaidya V.V., Sarang P.S., Salunkhe M.M., Trivedi G.K. // *Tetrahedron Lett.* 2008. Vol. 49. No. 13. P. 2069-2073.
- [310] Dallanoce C., Frigerio F., De Amici M., Dorsch S., Klotz K.N., De Micheli C. // *Bioorg. Med. Chem.* 2007. Vol. 15. No. 7. P. 2533-2543.
- [311] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Стёпин С.Г. // *Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности: материалы международной научной конференции. Витебск, 15-16 ноября 2011 г.* В 2 ч. Ч. 2. Витебск: УО «ВГТУ», 2011. С. 219-221.
- [312] Morel C. // *Soap, perfume cosmet.* 1953. Vol. 26. No. 11. P. 1144-1150.
- [313] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Выглазов О.Г., Чуйко В.А. // *Весті НАН Б. Сер. хім. наук*. 2011. № 2. С. 52-55.
- [314] Мехуэл Н.А. Сборник международных методов анализа сусла и вина. М.: Пищевая промышленность, 1993. – 319 с.
- [315] Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. *Оксимы*. М.: Наука, 1977. 238 с.
- [316] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А. // *ЖОрХ*. 2010. Т. 46. Вып. 2. С. 188-192.
- [317] Михалева А.И., Зайцев А.Б., Трофимов Б.А. // *Усп. хим.* 2006. Т. 75. С. 884.
- [318] Sewening S., Bullinger D., Hener U., Mosandl A. // *J. Agric. Food Chem.* 2005. Vol. 53. No. 4. P. 838-844.
- [319] Братус И.Н. *Химия душистых веществ*. М., 1979.

- [320] Kulesza J, Gora J., Tyczkowski A. Chemia I technologia związkow zapachowych. Warsz., 1961.
- [321] Bedoukian P.Z. Perfumery and flavoring synthetics. 2-th ed. Amst., L., N.-Y., 1967.
- [322] Fragrance chemistry. / Ed. by E.T. Theimer. N.-Y., 1982.
- [323] Marshall D.A., Moulton D.G. // Chem. Senses. 1981. Vol. 6. No. 1. P. 53-61.
- [324] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зубенко Ю.С., Петкевич С.К., Выглазов О.Г., Чуйко В.А. // ХПС. 2011. № 3. С. 103-106.
- [325] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зубенко Ю.С., Петкевич С.К., Стёпин С.Г. // Вестн. Витебского Госуд. Технолог. Универс. 2011. Вып. 21. С. 114-119.
- [326] Adams T.B., Hallagan J.B., Putnam J.M., Gierke T.L., Doull J., Munro I.C., Newberne P., Pontoghesi P.S., Smith R.L., Wanger B.M., Weil C.S., Woods L.A., Ford R.A. // Food and Chem. Toxicol. 1996. Vol. 34. No. 9. P. 763-828.
- [327] Cottingham R.W. // J. Org. Chem. 1960. Vol. 25. No. 9. P. 1473-1476.
- [328] Рудаков Г.А. Химия и технология камфары. 2-е изд. М., 1976.
- [329] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Выглазов О.Г. // ХПС. 2009. № 2. С. 131-134.
- [330] Johnson S. // J. Chem. Soc. 1928. Vol. 133. P. 2924.
- [331] Beckman T. // Chem. Ber. 1882. Vol. 15. S. 2782.
- [332] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И. // Химресурс. 2011. № 1 (14). С. 44-45.
- [333] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 77-79.
- [334] Общая органическая химия. В 12 т. / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 3. Азотсодержащие соединения. / Под ред. О. И. Сазерленда. – М.: Химия, 1982. 736 с.
- [335] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Выглазов О.Г. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2009. № 4. С. 102-105.
- [336] Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза. М., 1968.
- [337] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Поткин В.И., Лашицкая Е.В., Курман П.В. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2011. № 3. С. 86-88.
- [338] Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия, 1994. 256 с.
- [339] Доброва Е.В. Современная бытовая химия. М.: Столица-Принт, 2004. 464 с.

- [340] Юдин А.М. Химия в нашем доме. / 2-е Изд., стер. М.: Химия, 1990. 271 с.
- [341] Далева П.Г., Прагнова Л. Химия на каждом шагу: 1001 полезный совет и рецепт. Львов: Свит, 1990. 223 с.
- [342] Давыдова С.Л. Химия в косметике. М.: Знание, 1990. 47 с.
- [343] Валетко И.И., Аверкиев Л.И. Химия в квартире и на даче. Минск: Полымя, 1992. 93 с.
- [344] Румянцева Е.Е. Товары, вредные для здоровья. М.: ОЗОН, 2005. 392 с.
- [345] Tumer C.E., Elsohly M.A., Boeren E.G. // J. Natur. Prod. 1980. Vol. 43. No. 1. P. 169-175.
- [346] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Выглазов О.Г. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2011. № 1. С. 49-51.
- [347] Пат. № 572206 (США). 1966 г.
- [348] Пат. № 3517031 (США). 1971 г.
- [349] Пат. № 3647479 (США). 1972 г.
- [350] Пат. № 3799892 (США). 1974 г.
- [351] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И. // Химресурс. 2011. № 1 (14). С. 10-11.
- [352] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Стёпин С.Г. // Вестн. Витебского Госуд. Технолог. Универс. 2011. Вып. 21. С. 119-124.
- [353] Козлов Н.Г., Басалаева Л.И., Выглазов О.Г., Чуйко В.А. // ХПС. 2011. № 3. С. 350-353.
- [354] Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Химия, 1983. 360 с.
- [355] Staveren D.R., Metzler-Nolte N. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. No. 12. P. 5931.
- [356] Snegur L.V., Simenel A.A., Nekrasov Y.S., Morozova E.A., Starikova Z.A., Peregodova S.M., Kuzmenko Y.V., Babin V.N., Ostrovskaya L.A., Bluchterova N.V., Fomina M.M. // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. No. 15. P. 2473.
- [357] Zora M., Gormen M. // J. Organomet. Chem. 2007. Vol. 692. No. 22. P. 5026.
- [358] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Широкий В.Л., Петкевич С.К. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1301-1303.
- [359] Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Поткин В.И., Широкий В.Л., Петкевич В.Л., Ювченко А.П., 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. 33-34.

[360] Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Зверева Т.Д., Зубенко Ю.С., Рудаков Д.А., Широкий В.Л. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 489-491.

[361] Общая органическая химия. В 12 т. / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т. 2. Кислородсодержащие соединения. / Под ред. Д.Ф. Стоддарта. – М.: Химия, 1982. 856 с.

[362] Радченко Е.В. Исследования связи между структурой и биологической активностью органических соединений на основе анализа локальных молекулярных характеристик. Автореф. дисс...к.х.н. М., 2002. 18 с.

[363] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Петкевич С.К., Павлюченкова А.С., Мурашова М.Ю., Поликарпов А.П., Шункевич А.А., Ювченко А.П., Золотарь Р.М. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 2. С. 232-237.

[364] Бересневич Л.Б., Мойсейчук К.Л., Жуковская Н.А., Дикусар Е.А. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 5. С. 876-877.

[365] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Зубенко Ю.С., Клецков А.В., Золотарь Р.М., Чепик О.П. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 9. С. 1501-1504.

[366] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Шункевич А.А., Поликарпов А.П. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2013. № 1. С. 81-84.

[367] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Шункевич А.А., Поликарпов А.П., Ювченко А.П. 2- // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы V Всероссийской конф. с междунар. участием. 24-26 апреля 2012 г., г. Барнаул / Под ред. Базарновой Н.Г., Маркина В.И. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. С. 139-140.

[368] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Золотарь Р.М. // Тез. докл. «IV Всероссийской конференции по химической технологии (ХТ'12)». 18-23 марта 2012 г., г. Москва. Т. 3. Под ред. Заходяевой Ю.А., В.В. Беловой. М., 2012. С. 341-343.

[369] Заявка 8105480 Япония, МКИ С 07 D 493/04 / Sankyo Co., Ltd. №7980871; Заявл. 27.06.1979; Оpubл. 20.01.1981. // Chem. Abstr. 1981. Vol. 95. 80922b.

[370] Poupelin J.P. [at al.] // J. Eur. Med. Chem. 1978. Vol. 13. № 1. P. 67-71.

[371] Saint-Ruf G., Hieu H.T., Poupelin J.P. // Naturwissenschaften. 1975. Vol. 62. № 12. P. 584 - 585.

[372] Banerjee A., Mukherjee A.K. // Stain. Technol. 1981. Vol. 56. № 2. P. 83-85.

- [373] Sirkencioglu O., Naciye T. // J. Chem. Res. Synop. 1995. № 12. P. 502-506.
- [374] Knight C.G., Stephens T. // Biochem. J. 1989. Vol. 258. № 3. P. 683-687.
- [375] Kuo C.W., Fang J.M. // Synth. Commun. № 31. P. 877-892.
- [376] Wang J.Q., Harvey R.G. // Tetrahedron Lett. 2002. Vol. 58. № 29. P. 5927-5931.
- [377] Jha A., Beal J. // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. № 49. P. 8999-9001.
- [378] Naya A. [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. 2001. Vol. 44. № 9. P. 1429-1435.
- [379] Ornstein P.L. [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 1998. Vol. 8. № 14. P. 1919-1922.
- [380] Goodell J.R. [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. 2006. Vol. 49. № 6. P. 2127-2137.
- [381] Lu C., Dubrovskiy A.V., Larock R.C. // Tetrahedron Lett. 2012. Vol. 53. № 17. P. 2202-2205.
- [382] Xu X. [et al.] // Org. Lett. 2010. Vol. 12. № 1. P. 100-103.
- [383] Böss E. [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry. 2011. Vol. 9. № 6. P. 1744-1748.
- [384] Zare A. [et al.] // Journal of Molecular Liquids. 2012. Vol. 167. № 1. P. 69-77.
- [385] Giri R. [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2010. Vol. 18. № 4. P. 1456-1463.
- [386] Papini P., Cimmarusti R. // Gazz. Chim. Ital. 1947. № 77. P. 142-147.
- [387] Sen R.N., Sarkar N.N. // J. Am. Chem. Soc. 1925. № 47. P. 1079-1091.
- [388] Ota K., Kito T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. Vol. 49. № 4. P. 1167-1168.
- [389] Patil S.B., Bhat R.P., Samant S.D. // Synthetic Communications. 2006. Vol. 36. № 15. P. 2163-2168.
- [390] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Мурашова М.Ю., Поликарпов А.П., Стёпин С.Г. // Вестник фармации. 2013. № 1-58. С. 24-32.
- [391] Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970. Т. 1. С. 299-300.
- [392] Environmental Science Research Chemistry for the Protection of Environment. / V.S. Soldatov [et al.] New York: Plenum Press, 1996. Vol. 51. P. 55-67.
- [393] Егiazаров Ю.Г. [и др.] // Хим. в интересах устойч. развития. 2001. Т. 9. № 3. С. 417-431.
- [394] Leach A.R., Gillet V.J. An Introduction to Chemoinformatics. Kluwer, Dordrecht: Springer, 2003. 259 p.

- [395] Bajorath J. Chemoinformatics: Concepts, Methods, and Tools for Drug Discovery. Bajorath – Totowa, New Jersey: Humana Press, 2004. 544 p.
- [396] Oprea T.I. Chemoinformatics in Drug Discovery. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 493 p.
- [397] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Павлюченкова А.С., Мурашова М.Ю., Петкевич С.К., Клецков А.В., Поликарпов А.П., Огородникова М.М., Золотарь Р.М., Чепик О.П. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 2. С. 243-251.
- [398] Desiraju G.R., Steiner T. The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. Oxford: Oxford University Press, 2001. 480 p.
- [399] Dikumar E.A., Potkin V.I., Kozlov N.G., Polikarpov A.P., Shunkevich A.A. // Book of Abstracts of International Conf. "Catalysis in Organic Synthesis (ICCOS-2012)". September 15-20, 2012. Moscow, Russia. Moscow, 1012. P. 156.
- [400] Zoltewicz J.A., Dedy L.W. // Adv. Heterocycl. Chem. 1978. Vol. 22. No. 1. P. 71-121.
- [401] Praveen C., Kalyanasundaram A., Perumal P.T. // Synlett. 2010. No. 5. P. 777-781.
- [402] Bourbeau M.P., Rider J.T. // Org. Lett. 2006. No. 8. P.3679-3680.
- [403] Tang S. [at al.] // Org. Lett. 2009. No. 11. P. 3982-3985.
- [404] Waldo J.P., Larock R.S. // Org. Lett. 2005. No. 7. P. 5203-5205.
- [405] Stokes B.J. [at al.] // Org. Lett. 2010. No. 12. P. 2884-2887.
- [406] Cecchi L., De Sarlo F., Machetti F. // Eur. J. Org. Chem. 2006. P. 4852-4860.
- [407] Jianping Xu., Ashton T. // Synlett. 2008. No. 6. P. 919-923.
- [408] Willy B., Rominger F., Müller T.J.J. // Synthesis. 2008. No. 2. P. 293-303.
- [409] Crossley J.A., Browne D.L. // J. Org. Chem. 2010. Vol.75. P.5351-5354.
- [410] Hansen T.V., Wu P., Fokin V.V. // J. Org. Chem. 2005.Vol. 70. P. 7761-7764.
- [411] Айтмамбетов А., Ибрагимова З.Ю., Тлегинов Р.Т. // ХПС. 2011. № 3. С. 85-90.
- [412] Погребной С.И. Ацетофеноны в синтезе гетероциклических соединений. Автореф. дисс. д.х.н. Кишнев, 2006.
- [413] Громов С.П., Фомина М.В. // Усп. хим. 2008. Т. 77. Вып. 12. С. 1129-1152.
- [414] Peifer C. [at al.] // J. Med. Chem. 2009. Vol.52. No. 10. P. 7618-7630.
- [415] Xingang L. [at al.] // Synlett. 2005. No. 6. P. 1030-1032.
- [416] Толстикова Г.А. [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 1-30.

- [417] Kenar J.A., Wetzel A.R. // J. American Oil Chemists' Society. 2003. Vol. 80. No. 7. P. 711-716.
- [418] Shailaja M., Manjula A., Rao B.V. // Indian J. Chem. 2011. Vol. 50-B, No. 2. P. 214-222.
- [419] Dabholkar V.V., Ansari F.Y. // J. Serb. Chem. Soc. 2009. Vol.74. No. 11. P. 1219-1228.
- [420] Ruthu M., Pradeepkumar Y. // Journal of Global Trends in Pharmaceutical Sciences. 2011. Vol. 2. No. 1. P. 55-62.
- [421] Yamamoto T., Fujita K., Asari S., Chiba A., Kataba Y., Ohsumi K., Ohmura N., Iida Y., Ijichi C., Iwayama S., Fukuchi N., Shoji M. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2007. Vol. 17. P. 3736.
- [422] Wankhede K.S., Vaidya V.V., Sarang P.S., Salunkhe M.M., Trivedi G.K. // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49. P. 2649.
- [423] Dallanocce C., Frigerio F., De Amici M., Dorsch S., Klotz K.N., De Micheli C. // Bioorg. Med. Chem. 2007. Vol. 15. P. 2533.
- [424] Хрипач В.А., Жабинский В.Н., Ольховик В.К., Завадская М.И., Драченкова О.А., Хрипач Н.Б. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. С. 841.
- [425] Поткин В.И., Петкевич С.К., Залеская Е.Г. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. С. 841.
- [426] Гаджилы Р.А., Алиев А.А. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. С. 436.
- [427] Гаджилы Р.А., Поткин В.И., Алиев А.Г., Гаджиева Л.Я., Петкевич С.К., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 10. С. 1504-1507.
- [428] Дикусар Е.А., Гаджилы Р.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Зверева Т.Д., Алиев А.Г., Гаджиева Л.Я. // ЖОрХ. Т. 49. 2013. Вып. 10. С. 1537-1542.
- [429] Potkin V., Zubenko Yu., Bykhovetz A., Zolotar R., Goncharuk V. // Natur. Prod. Comm. 2009. Vol. 4. P. 1205.
- [430] Singh T.D., Taft R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 3867.
- [431] Дайер Д.Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М.: Химия, 1970. С. 92.
- [432] Katritzky A.R., Kuanar M., Slavov S., Dobchev D.A., Fara D.C., Karelson M., Acree W.E., Solov'ev V.P., Varnek A. // Bioorg. Med. Chem. 2006. Vol. 14. № 22. P. 4888-4896.
- [433] Баскин И.И., Бузников Г.А., Кабанкин А.С., Ландау М.А., Лексина Л.А., Ордуханян А.А., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // Известия РАН. Сер. биологич. 1997. Т. 4. С. 407-412.

- [434] 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.
- [435] Lemke T.L. *Pharmaceutical Chemistry*. Philadelphia: Wolters Kluwer, Lippincott Williams & Wilkins Health, 2012.
- [436] Lemke T.L. *Review of Organic Functional Groups: Introduction to Medicinal Organic Chemistry*. Philadelphia: Wolters Kluwer, Lippincott Williams & Wilkins Health, 2012.
- [437] Wilson C.O., Beale J.M., Block J.H. *Wilson and Gisvold's textbook of organic medicinal and pharmaceutical chemistry*. Baltimore: Lippincott Williams & Wilkins, 2011.
- [438] Fischer J., Ganellin C.R. *Analogue-based Drug Discovery*. Wiley-VCH, 2006.
- [439] Corey E.J., Kürti L., Czakó B. *Molecules and Medicine*. Wiley, 2007.
- [440] Kleemann A., Engel J., Kutscher B., Reichert D. *Pharmaceutical Substances*. Georg Thieme Verlag, 2001.
- [441] Silverman R. *The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action*. Academic Press, 2004.
- [442] Петкевич С.К., Клецков А.В., Дикусар Е.А., Пашеквич С.Г., Гуринович Т.А., Казбанов В.В., Денисов А.А., Золотарь Р.М., Чепик О.П., Поткин В.И. // Материалы Международной междисциплинарной научной конференции «Биологически активные вещества и материалы: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения», 27 мая – 1 июня 2013 г., Новый Свет, Украина. – Киев: Издатель В.С. Мартынюк, 2013. Т. 1. С. 101-102.
- [443] Murugesan N., Gu Z., Spergel S., Young M., Chen P., Mathur A., Leith L., Hermsmeier M., Liu E.C., Zhang R., Bird E., Waldron T., Marino A., Koplowitz B., Humphreys W.G., Chong S., Morrison R.A., Webb M.L., Moreland S., Trippodo N., Barrish J.C. // *J. Med. Chem.* 2003. Vol. 46 P. 125.
- [444] Gardner T.S., Wenis E., Lee J. // *J. Med. Chem.* 1960. Vol. 2. P. 133.
- [445] Pinto P., Dougados M. // *Acta reumatológica portugues*. 2006. Vol. 31. P. 215.
- [446] Talley J.J., Brown D.L., Carter J.S., Graneto M.J., Koboldt C.M., Masferrer J.L., Perkins W.E., Rogers R.S. // *J. Med. Chem.* 2000. Vol. 3. P. 775.
- [447] Rzeski W., Ikonomidou Ch., Turski L. // *Biochemical Pharmacology*. 2002. Vol. 64. P. 1195;
- [448] Kamal A., Bharathi E.V., Reddy J.S., Ramaiah M.J., Dastagiri D., Reddy K., Viswanath A., Reddy T.L., Shaik T.B., Pushpavalli S.N.C.V.L., Bhadra M.P. // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2011. Vol. 46. P. 691.

- [449] Clerici F., Gelmi M.L., Pellegrino S., Pocar D. Bioactive Heterocycles III. Berlin-Heidelberg: Springer, 2007. Vol. 9. P. 179-264.
- [450] Beebe J.S., Jani, J.P., Knauth E., Goodwin P., Higdon C., Rossi A.M., Emerson E., Finkelstein M., Floyd E., Harriman S., Atherton J., Hillerman S., Soderstrom C., Kou K., Gant T., Noe M.C., Foster B., Rastinejad F., Marx M.A., Schaeffer T., Whalen P.M., Roberts W.G. // Cancer Res. 2003. Vol. 63. P. 7301.
- [451] Kulchitsky V.A., Potkin V.I., Zubenko Yu.S., Chernov A.N., Talabaev M.V., Demidchik Yu.E., Petkevich S.K., Kazbanov V.V., Gurinovich T.A., Roeva M.O., Grigoriev D.G., Kletskov A.V., Kalunov V.N. // Med. Chem. 2012. Vol. 8. No. 1. P. 22.
- [452] Поткин В.И., Петкевич С.К., Клецков А.В., Дикусар Е.А., Зубенко Ю.С., Жуковская Н.А., Казбанов В.В., Пашкевич С.Г. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 10. С. 1543-1553.
- [453] Поткин В.И., Дикусар Е.А., Петкевич С.К. // Докл. НАН Беларуси. 2008. Т. 52. С. 60.
- [454] Zapol'skii V.A., Namyslo J.C., de Meijere A., Kaufmann D.E. // Beilstein Journal of Organic Chemistry. 2012. Vol. 8. P. 621.
- [455] Поткин В.И., Кабердин Р.В. // Усп. хим. 2002. Т. 71. Вып. 8. С. 764.
- [456] Raar R., Micetich R.G. // J. Med. Chem. 1968. Vol. 11. No. 1. P. 70.
- [457] Пат. № 3268523 (США). // Chem. Abstr. 1967. Vol. 65. 18597.
- [458] Пат. № 5411977 (США). // РЖХим. 1977. 06 О 76П.
- [459] Пат. № 5378729 (США). // Chem. Abstr. 1995. Vol. 123. 33643.
- [460] Пат. № 5409946 (США). // Chem. Abstr. 1995. Vol. 123. 55872.
- [461] Пат. № 5550139 (США). // РЖХим. 1999. 07 О 152П.
- [462] Международ. заявка РСТ 95 18797. // Chem. Abstr. 1995. Vol. 123. 340140.
- [463] Matzen L., Engesgaard A., Ebert B., Didriksen M., Frolund B., Krogsgaard-Larsen P., Jaroszewski J.W. // J. Med. Chem. 1997. Vol. 40. No. 6. P. 520.
- [464] Кабердин Р.В., Поткин В.И., Ольдекоп Ю.А. // ЖОрХ. 1990. Т. 27. Вып. 7. С. 1560.
- [465] Пат. № 5508417 (США). // Chem. Abstr. 1996. Vol. 125. 58497h.
- [466] Заявка № 4328425 (Германия). // РЖХим. 1997. 14 О 398П.
- [467] Заявка № 06-09313 (Япония). // Chem. Abstr. 1996. Vol. 120. 263839j.
- [468] Заявка № 08-277276 (Япония). // Chem. Abstr. 1997. Vol. 126. 47213g.
- [469] Заявка № 761654 (Европа). // Chem. Abstr. 1997. Vol. 126. 277469z.
- [470] Пат. № 5888937 (США). // РЖХим. 2000. 11 О 431П.
- [471] Поткин В.И., Нечай Н.И., Кабердин Р.В. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1994.

№ 4. С. 85.

[472] Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992. С. 212.

[473] Poite J.C., Vivaldi R.V., Bonzom A. // C. r. 1969. Vol. 268. No. 1. P. 12.

[474] Naito T. // Tetrahedron. 1968. Vol. 24. P. 6237.

[475] Роберт-Нику М.Ц. Химия и технология химико-фармацевтических препаратов. – М.: Химия, 1954. – 540 с.

[476] Дженкинс Г., Хартунг У. Химия органических лекарственных препаратов. – М.: Химия, 1949. – 480 с.

[477] Страчунский Л.С., Козлов С.Н. Современная антимикробная химиотерапия. Руководство для врачей. – М.: Боргес, 2002. 432 с.

[478] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Мурашова М.Ю., Петкевич С.К., Стёпин С.Г. // Вестн. Витебского Госуд. Технолог. Универс. 2013. Вып. 24. С. 94-102.

[479] Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. – М.: Мир, 1966. – 752 с.

[480] Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. – 269 с.

[481] Рудаков Д.А., Дикусар Е.А., Зубрейчук З.П. Синтез и химические свойства карборанов. Дикарбаундеккарбораны, металло- и металакарбораны, азометины, сложные эфиры, пероксиды, соли карборанкарбоновых кислот. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2013. – 440 с.

[482] Рудаков Д.А., Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Поткин В.И. // Материалы VI Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Сборник статей. 30 сентября – 4 октября 2013 г. Иваново: ИГХТУ, 2013. С. 270-274.

[483] Dikuser E.A., Pushkarchuk A.L., Zelenkovski V.M., Potkin V.I., Rudakov D.A., Kuten S.A., Soldatov A.G. // Book of Abstracts 5th International Symposium “Methods and Applications of Computational Chemistry”. Kharkiv, Ukraine, 1-5 July 2013. Kharkiv, 2013. P. 99.

[484] Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Поткин В.И., Стёпин С.Г. // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности: материалы докладов международной научно-технической конференции. Витебск, 27-28 ноября 2013. Витебск, 2013. С. 366-368.

- [485] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 1334-1337.
- [486] Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. / Отв. ред. Маевский Е.И. Пушино: Synchronobook, 2013. 310 с.
- [487] Азометины. Стоение, свойства, применение. / Ред. Жданов Ю.А. Ростов на Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1974. 293 с.
- [488] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 1378-1381.
- [489] Методы экспериментальной микологии. / Сост. И.А. Дудка, С.П. Вассер и др. Киев: Наукова думка, 1982. 552 с.
- [490] Nelson D.L., Cox M.M. *Leninger Principles of Biochemistry*. 5th Ed. New York: W.H. Freeman & Co. Ltd., 2009. 1100 p.
- [491] 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. 610 p.
- [492] Barrett G.C., Elmore D.T. *Amino Acids and Peptides*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 480 p.
- [493] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Стёпин С.Г. // Вестник фармации. 2012. № 2 (56). С. 31-38.
- [494] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Стёпин С.Г., Тлегенов Р.Т. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2014. № 1. С. 72-75.
- [495] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Стёпин С.Г. // Вестник фармации. 2013. № 4 (62). С. 99-110.
- [496] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Стёпин С.Г. // Вестник фармации. 2013. № 3 (61). С. 32-37.
- [497] Дикусар Е.А., Поткин В.И. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 1987-1990.
- [498] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Стёпин С.Г. // Вестник фармации. 2013. № 2 (60). С. 48-53.
- [499] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Стёпин С.Г. // Вестник фармации. 2013. № 2 (60). С. 62-67.
- [500] Методические рекомендации по испытанию химических веществ на фунгицидную активность. / Под ред. Андреевой Е.И. и Картомышевой В.Г. Черкассы, 1990. 96 с.

- [501] Красильников А.П. Справочник по антисептике. Минск: Высшая школа, 1995. 240 с.
- [502] Kauffman C.A., Mandell G.L. Atlas of Fungal Infection. 2-th ed. Philadelphia: Springer, 2007. 364 p.
- [503] Меерсон Г.А., Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. М., 1955. 400 с.
- [504] Блешинский С.В., Абрамова В.Ф. Химия индия. Фрунзе: Из-во АН Киргизской ССР, 1958. 371 с.
- [505] Рассеянные металлы (индий, галлий, талий, рений). Области освоенного и возможного применения. Под ред. К.А. Большакова. М., 1959. 450 с.
- [506] Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. Т. 1. 824 с.
- [507] Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 2. 688 с.
- [508] Lederer C.M., Hollander J.M., Perlman I. Table of the Isotopes, 6th ed. New-York: Wiley, 1968. 600 p.
- [509] Handbook of Chemistry and Physics, 50th ed. New-York: Wiley, 1968. 480 p.
- [510] Селинов И.П. Изотопы. М.: Наука, 1970. 624 с.
- [511] Lawson J.L., Cork J.M. // Physical Rev. 1937. Vol. 52. No. 9. P. 531-535.
- [512] Craig A.S., Helps I.M., Parker D., Adams H., Bailey N.A., Williams M.G., Smith J.M.A., Ferguson G. // Polyhedron. 1989. Vol. 8. No. 20. P. 2481-2484.
- [513] Riesen A., Kaden T.A., Ritter W., Mäcke H.R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. No. 8. P. 460-462.
- [514] Ивонин А.Г., Пименов Е.В., Оборин В.А., Девришов Д.А., Копылов С.Н. // Изв. Коми научн. центра УрО РАН. 2012. Т. 1 (9). № 1. С. 46.
- [515] Rajesh S., James W., Lillard Jr. // Experim. and Molecular Pathol. 2009. Vol. 86. P. 215.
- [516] Rosler A., Vandermeulen G. W. M., Klok H.A. // Advanced Drug Delivery Reviews. 2001. Vol. 53. No. 1. P. 95.

Библиография печатных работ автора

Монографии

1. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т., Утениязов К.У. Азометины на основе ванилина и ванилала. – Нукус: «Каракалпакстан», 2007. – 207 с. – ISBN 5-8272-1863-4.
2. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т., Утениязов Р.У. Аминовые соли органических кислот. Нукус: «Каракалпакстан», 2009. – 143 с. – ISBN 978-9943-346-94-9.
3. 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. Нукус: «Каракалпакстан», 2010. – 224 с. – ISBN 978-9943-346-66-6.
4. 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. Нукус: «Билим», 2010. – 226 с. – ISBN 978-9943-352-20-9.
5. 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. – ISBN 978-985-442-930-4.
6. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 612 с. – ISBN 978-3-8484-8980-0.
7. Дикусар Е.А., Ювченко А.П. Пероксиацетилениды металлов в синтезе диалкилпероксидов. Методы получения, свойства, применение. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 140 с. – ISBN 978-3-659-13485-2.
8. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Поткин В.И. Функционально замещенные производные ацетилена. Синтез, структура, свойства и применение. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, 2013. – 500 с. – ISBN 978-3-659-38716-6.
9. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Соли органических кислот и аминов. Синтез, структура, биологическая активность. Saarbrücken, Deutschland: LAP

LAMBERT Academic Publishing / AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, 2013. – 250 с. – ISBN 978-3-659-40889-2.

10. Рудаков Д.А., Дикусар Е.А., Зубрейчук З.П. Синтез и химические свойства карборанов. Дикарбаундекарбораны, металло- и металакарбораны, азометины, сложные эфиры, пероксиды, соли карборанкарбоновых кислот. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2013. – 440 с. – ISBN 978-3-659-47580-1.

Научные статьи

1. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. Трет.алкил(аралкил)пероксиды на основе 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 3. С. 60-64.
2. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. Синтез диацетиленовых пероксидов. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. Вып. 5. С. 1109-1110.
3. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. Синтез и изучение свойств некоторых ацетиленовых пероксидов. // Каталитические и иницирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Сб. научн. Трудов. Л.: 1984. С. 84-91.
4. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. Синтез диацетиленовых диалкилпероксидов. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 12. С. 2526-2530.
5. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. Синтез некоторых пероксидов на основе 3-метил-3-гидроперокси-1-бутина. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 2. С. 65-70.
6. Ковбуз М.А., Горбачевская К.Р., Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Панчак Н.Б. О влиянии структуры пероксидов алкилов на их способность к полярографическому восстановлению. // Вестн. Львов. Университета. Сер. хим. 1985. Вып. 26. С. 36-40.
7. Мойсейчук К.Л., Лившиц Ф.З., Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. Синтез кремнийсодержащих алкенилпероксидов гидросилилированием пероксиалкинов. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 4. С. 967-968.
8. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Ольдекоп Ю.А. Синтез ди-трет.-алкилпероксиацетиленидов ртути меркурированием пероксиалкинов. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 8. С. 1914-1915.
9. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Ольдекоп Ю.А. Синтез и реакции пероксиацетиленидов ртути. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 9. С. 2025-2030.

10. Зеленковский В.М., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. Квантово-химические расчеты влияния заместителей у атома кислорода производных 3-метил-1-бутин-3-ола на характер кислотности водорода у тройной связи. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. № 4. С. 32-35.
11. Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Ольдекоп Ю.А. Синтез трет.-алкилпероксиацетиленидов серебра. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 5. С. 1189-1190.
12. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. Синтез пероксисодержащих диацетиленов. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 6. С. 1160-1164.
13. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. МПДП-расчеты моно- и дизамещенных пероксиацетиленов. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 3. С. 44-49.
14. Мойсейчук К.Л., Лившиц Ф.З., Ювченко А.П., Тычинская Л.Ю., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. Гидросилилирование пероксиалкинов триэтил- и трифенилсиланами. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 3. С. 605-609.
15. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Ольдекоп Ю.А. Синтез и реакции пероксиацетиленидов серебра. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 7. С. 1587-1593.
16. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Зеленковский В.М., Мойсейчук К.Л. Пероксиалкиновые кислоты и их производные. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 204-212.
17. Ювченко А.П., Фирсов Ю.И., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Малама А.А., Миронова С.Н., Филимонова Т.В. Структурирование полиэтилена ди(3-метил-трет-бутилперокси-1-бутирил)ртутью. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1992. № 2. С. 105-107.
18. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. Синтез ениновых и ацетилоксизамещенных алкиновых пероксидов на основе третичных гидроксипероксидов. // ЖОрХ. 1992. Т. 28. Вып. 8. С. 1561-1565.
19. Мойсейчук К.Л., Лившиц Ф.З., Ювченко А.П., Тычинская Л.Ю., Дикусар Е.А., Ефимова Л.А. Гидросилилирование пероксиалкинов хлор- и алкоксисиланами. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 8. С. 1824-1827.
20. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Пероксиацетилениды лития в синтезе пероксиалкиновых кислот. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 11. С. 2604-2610.

21. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Синтез ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов через пероксиацетилениды лития. // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 1. С. 143-148.
22. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Пероксиацетилениды лития в синтезе пероксисодержащих спиртов, сложных эфиров и кетонов. // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 8. С. 1810-1817.
23. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л. Синтез ацетиленовых пероксиспиртов и их производных. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 1. С. 81-85.
24. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Синтез ацетиленовых гидроксипероксидов через пероксиацетилениды лития. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 2. С. 291-294.
25. Шутова Т.Г., Бутовская Г.В., Агабеков В.Е., Дикусар Е.А., Ювченко А.П. Термолиз 3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинилсеребра. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1994. № 2. С. 43-49.
26. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л. Пероксиацетилениды лития в синтезе гидроксисодержащих ди- и трипероксидов. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 5. С. 807-811.
27. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Гуринова Е.С., Мойсейчук К.Л. Пероксиацетилениды лития в синтезе ацетиленовых первичных и вторичных пероксиспиртов и их производных. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 1692-1697.
28. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Козлов Н.Г. Синтез пероксисодержащих спиртов и их производных на основе 5,5,6-эко-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-она. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. Вып. 3. С. 338-342.
29. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л. Синтез оптически активных пероксидных производных ряда камфана. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. Вып. 4. С. 542-547.
30. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Капсарова М.В. Синтез ненасыщенных пероксиспиртов и сложных эфиров. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1995. № 3. С. 67-72.
31. Горбачевская К.Р., Яцишин М.Н., Шварчовская Н.Л., Ковбуз М.А., Дикусар Е.А., Ювченко А.П. Поверхностная активность и способность к полярографическому восстановлению 4-метил-4-*трет*-бутилперокси-2-пентиновой кислоты. // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 1875-1877.

32. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Мойсейчук К.Л. Синтез пероксисодержащих сложных эфиров *o*-карборан-1-карбоновой кислоты. // Весці АН Б. Сер. хім. наук. 1996. № 2. С. 119-121.
33. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зеленковский В.М., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Синтез пероксисодержащих ацетиленовых альдегидов через пероксиацетилениды лития. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 6. С. 984-988.
34. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Махнач С.А., Филанчук Л.П. Пероксисодержащие сложные эфиры карборанкарбоновых и карборанилуксусных кислот. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 1813-1817.
35. Дібрівний В.М., Луців Г.В., Дікусар Е.А., Ювченко А.П., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Стандартні ентальпії утворення деяких кремнійвмісних ацетиленових пероксидів. // Деп. В ДНТБ України 09.01.97, № 41-Ук-97. 8 с.
36. Азарко В.А., Дикусар Е.А., Лысенко Г.Н. Превращение диангидрида перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты в диимид и определение конверсии методом ИК-спектроскопии. // Весці АН Б. Сер. хім. наук. 1997. № 1. С. 94-97.
37. Шварцовская Н.Л., Горбачовская К.Р., Яцишин М.Н., Ковбuz М.А., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. Полярографическое восстановление ацетиленовых диалкилдипероксидов. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 829-832.
38. Dikuser E.A. TRC Spectra Data. Ultraviolet. // Ed. Hall K.R., Frenkel M. Published by: Thermodynamics Research Center. The Texas A&M University System College Station, TX 77843-3111. September 1, 1997. Issue No. 20. Serial No. 1412-1465.
39. Широкий В.Л., Книжников В.А., Рябцев А.Н., Дикусар Е.А., Бажанов А.В., Майер Н.А. Электрохимический синтез бис(η^5 -инденил)железа(II) и его производных. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 7. С. 1120-1123.
40. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Жуковская Н.А., Мурашко В.Л., Мойсейчук К.Л. Синтез пространственно-затрудненных ацетиленовых третичных пероксиспиртов и сложных эфиров. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 1556-1559.
41. Книжников В.А., Широкий В.Л., Дикусар Е.А., Рябцев А.Н., Майер Н.А. Производные бис(η^5 -инденил)кобальта. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 10. С. 1737-1740.
42. Дібрівний В., Луців Г., Пістун З., Ювченко А., Дікусар Е. Термохімічні властивості ацетиленових елементвмісних пероксидів. // Вісник Державного університету «Львівська політехніка». 1997. № 332. С. 156-158.

43. Ювченко А.П., Маркина А.Я., Прокопчук Н.Р., Дикусар Е.А. Термоокислительная деструкция полиэтилена, структурированного моно- и дизамещенными пероксиалкинами. // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 1. С. 132-135.
44. Ювченко А.П., Маркина А.Я., Прокопчук Н.Р., Зверева Т.Д., Дикусар Е.А., Паплевко И.Г. Структурирование и термостабилизация полиэтилена пероксисодержащими карборанами. // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 3. С. 472-475.
45. Дикусар Е.А., Бересневич Л.Б., Мойсейчук К.Л., Залеская Е.Г., Ювченко А.П. Синтез пероксисодержащих алкинилфосфонатов. // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 4. С. 576-578.
46. Dikuser E.A. TRC Spectra Data. Ultraviolet. // Ed. Hall K.R., Frenkel M. Published by: Thermodynamics Research Center. The Texas A&M University System College Station, TX 77843-3111. March 1, 1999. Issue No. 23. Serial No. 1627-1701.
47. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Вашкевич Е.В., Махнач С.А., Мойсейчук К.Л. Синтез и реакции ацетиленовых адамантансодержащих пероксидов. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 3. С. 393-395.
48. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. Хлор- и адамантансодержащие ненасыщенные пероксиды на основе (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 3. С. 396-400.
49. Дикусар Е.А., Широкий В.Л., Ювченко А.П., Бажанов А.В., Мойсейчук К.Л., Хрусталева В.Н., Антипин М.Ю. Ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиспирты. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 8. С. 1315-1321.
50. Дикусар Е.А., Ковальская С.С., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. Синтез и свойства полициклоалифатических ацетиленидов меди, серебра и ртути. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 1809-1812.
51. Дибривный В.Н., Луцев Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ювченко А.П., Дикусар Е.А. Термодинамические характеристики испарения некоторых ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 12. С. 2254-2256.
52. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Пероксиацетилениды лития в синтезе дизамещенных пероксиалкинов. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 2. С. 195-199.
53. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л. Синтез и реакции ацетиленовых пероксидов на основе адамантанона. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 2. С. 245-248.

54. Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Синтез и реакция Риттера 2-эндо-этинил-1,7,7-триметил- и 2-экзо-этинил-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1] гептан-2-олов. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 3. С. 399-405.
55. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мурашко В.Л., Махнач С.А., Мойсейчук К.Л. Ацетиленовые вторичные пероксиспирты и их ацетаты на основе монозамещенных бензальдегидов. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 791-797.
56. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Синтез и свойства функциональнзамещенных диацетиленовых пероксидов. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 8. С. 1140-1145.
57. Степин С.Г., Степина О.С., Дикусар Е.А., Широкий В.Л. Полимеризация стирола, инициированная ферроценсодержащими ацетиленовыми пероксидами. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 9. С. 1519-1522.
58. Бондарь Н.Ф., Ковальская С.С., Скупская Р.В., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Лахвич Ф.А. Синтез и дегидратация 2-экзо-(3-*R*-5-изоксазолил)-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-эндо-олов. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 11. С. 1654-1659.
59. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Ковальская С.С., Ювченко А.П., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Пероксисодержащие ацетиленовые производные вербанона и вербенона. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 12. С. 1780-1784.
60. Супиченко Г.Н., Скаковский Е.Д., Агабеков В.Е., Мурашко В.Л., Дикусар Е.А., Багуцкий В.В. Особенности термораспада 3-метил-3-трифенилметилперокси-1-бутина в растворе. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 50-53.
61. Дикусар Е.А., Широкий В.Л., Ювченко А.П., Исакович О.И., Мойсейчук К.Л. Пероксисодержащие тетраалкилбораты лития. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 1. С. 51-54.
62. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зеленковский В.М., Прокопчук Н.Р., Филанчук Л.П., Мойсейчук К.Л. Исследование термической устойчивости моно- и полициклических пероксиспиртов и их производных методом дериватографии. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 1. С. 111-118.
63. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зеленковский В.М., Вашкевич Е.В., Ювченко А.П., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. Пероксисодержащие ацетиленовые производные ментола. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 1. С. 21-26.
64. Бондарь Н.Ф., Ковальская С.С., Скупская Р.В., Пашковский Ф.С., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Лахвич Ф.А. Синтез и дегидратация 2-экзо-гидрокси-2-эндо-(3-

R-изоксазол-5-ил)-1,7,7-триметилбикло[2.2.1]гептанов. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 1. С. 35-40.

65. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Ковальская С.С., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л. Синтез и реакции этинильных производных адамантанона, вербанона и вербенона. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 320-323.

66. Стёпин С.Г., Стёпина Е.Л., Дикусар Е.А. Исследование иницирующей активности ускорителей отверждения ненасыщенных полиэфирных смол. // Веснік Віцебскага дзяржаўнага ўніверсітэта. 2001. № 1 (19). С. 78-83.

67. Шутова Т.Г., Скаковский Е.Д., Агабеков В.Е., Мурашко В.Л., Дикусар Е.А. Фотолиз растворов 3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутана. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 672-677.

68. Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Синтез функционально-замещенных диацетиленовых спиртов. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 977-980.

69. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. Ацетиленовые гидроксипероксиды на основе 2*е*-метилдекагидрохинолил-4-она. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 981-985.

70. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. Терпеновые и стероидные алкинилпероксиды. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 8. С. 1152-1157.

71. Ковальская С.С., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Попова Л.А. Синтез и реакция Риттера 2-этиниладамантан-2-ола. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 9. С. 1292-1295.

72. Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. Синтез пероксисодержащих ацетиленовых спиртов, простых и сложных эфиров – производных октан-2-она. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 2. С. 173-177.

73. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. Камфора и изокамфанон в синтезе дизамещенных ацетиленовых спиртов, простых и сложных эфиров. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 2. С. 202-206.

74. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-гептадецина. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2002. № 2. С. 66-72.

75. Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Синтез 1-ацетамидо-2-ацетиладамантана. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 4. С. 518-522.

76. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Поткин В.И. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-октадецина. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 8. С. 1144-1149.

77. Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Синтез и превращения 4-*цис*- и 4-*транс*-гидрокси-2е-метил-4-этинил-*транс*-декагидрохинолинов. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 8. С. 1167-1175.
78. Жавнерко Г.К., Супиченко Г.Н., Агабеков В.Е., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Галлямов М.О., Яминский И.В. Формирование и свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе диацетиленсодержащих соединений. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 9. С. 1634-1638.
79. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Третичные ацетиленовые спирты и диолы на основе фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 9. С. 1316-1320.
80. Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Козлов Н.Г., Мурашко В.Л., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П., Ольховик В.К. Длинноцепные сложные эфиры карборан-, адамантан- и бифенилдикарбоновых и карбоновых кислот. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2002. № 4. С. 54-56.
81. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. R(-)- и S(+)-Карвон в синтезе оптически активных ацетиленовых спиртов, простых эфиров и дихлоркремнийсодержащих производных. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 10. С. 1493-1497.
82. Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Поткин В.И. Препаративный синтез функционально замещенных эфиров 1-адамантанкарбоновой кислоты. // ЖПХ. 2003. Т. 76. Вып. 1. С. 107-110.
83. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Мурашко В.Л. Пероксисодержащие спирты и эфиры на основе 2-*трет*-бутилперокси-2-метилпентан-4-она. // ЖОрХ. 2003. Т. 39. Вып. 2. С. 188-193.
84. Дикусар Е.А., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л., Исакович О.И., Ювченко А.П. Пероксисодержащие ацетиленовые спирты и простые эфиры на основе 4-метоксибензофенона, 1- и 2-ацетонафта. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 620-624.
85. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. Синтез пероксисодержащих ацетиленовых спиртов и простых эфиров на основе γ -аминокетонов. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 625-629.
86. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Козлов Н.Г. Длинноцепные и функционально замещенные эфиры 2,3,3-трихлор-2-пропеновой, 3,4,4-трихлор-2- и -3-бутеновой, 3,4,4,4-тетрахлор-2-бутеновой и 2,3,4,4-тетрахлор-3-бутеновой кислот. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2003. № 2. С. 45-49.

87. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Петкевич С.К., Соколов С.Н., Ковганко Н.В. 3,4,4-Трихлор-3-бутеноаты некоторых терпенолов, стеринов и растительных фенолов. // ХПС. 2003. № 1. С. 11-14.
88. Дикусар Е.А., Нечай Н.И., Поткин В.И., Кабердин Р.В., Козлов Н.Г., Ковганко Н.В. Синтез эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и некоторых терпеновых спиртов, стеринов и растительных фенолов. // ХПС. 2003. № 2. С. 140-143.
89. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ковганко Н.В. Эфиры 1-адамантанкарбоновой кислоты, некоторых терпеновых, стериновых спиртов и растительных фенолов. // ХПС. 2003. № 3. С. 215-218.
90. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Огородникова М.М., Мурашко В.Л., Дубовик С.В., Ковганко Н.В. Функционально замещенные азот- и фосфорсодержащие соли смоляных и желчных кислот. // ХПС. 2003. № 3. С. 219-222.
91. Дикусар Е.А., Дубовик С.В., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. Соли никотиновой кислоты с рядом замещенных аминов. // ХПС. 2003. № 6. С. 501-502.
92. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольховик В.К., Матвеев Ю.В. Пероксисодержащие диолы на основе замещенных бифенилов. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2003. № 3. С. 68-72.
93. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зеленковский В.М., Жуковская Н.А., Мурашко В.Л., Залеская Е.Г., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. Пероксисодержащие третичные ацетиленовые спирты на основе циклогептанона, циклододекана и (-)- α -карвона. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 8. С. 1352-1356.
94. Дикусар Е.А. Третичные ацетиленовые спирты и пероксисодержащие соединения на основе 4,4'-бис(диметиламино)бензофенона (кетона Михлера). // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1488-1491.
95. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. Вторичные ацетиленовые спирты и пероксисодержащие соединения на основе Z-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналя. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1492-1495.
96. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольховик В.К. Пероксисодержащие ацетиленовые производные 4,4'-бифенилдикарбоновых кислот. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1496-1500.
97. Дибриный В.Н., Мельник Г.В., Кочубей В.В., Бутылина Н.А., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ювченко А.П., Дикусар Е.А. Термодинамические свойства и кинетические характеристики термолитических некоторых ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 2. С. 232-238.

- 98.** Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Бей М.П., Мурашко В.Л., Козлов Н.Г. Азотсодержащие соли малеопимаровой кислоты. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2004. № 1. С. 70-73.
- 99.** Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Ковганко Н.В. Синтез новых производных 1-адамантанкарбоновой кислоты. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 3. С. 376-382.
- 100.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Кабердин Р.В. Синтез и свойства (2-нафтил)ацетиленов меди, ртути и серебра. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 633-636.
- 101.** Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Кабердин Р.В., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П., Курман П.В. Функционально-замещенные амиды и эфиры 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 642-650.
- 102.** Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Нечай Н.И., Зверева Т.Д., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Сложные эфиры терпеновых спиртов, стероидов, растительных фенолов, оксимов и биоактивных карбоновых кислот. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2004. № 2. С. 86-87.
- 103.** Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Превращения в условиях кислотного катализа 2-(3-гидрокси-3-метил-1-бутинил)адамантан-2-ола. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 5. С. 701-708.
- 104.** Козлов Н.Г., Гусак К.Н., Терешко А.Б., Дикусар Е.А. Эфиры ванилина и жирных кислот в синтезе производных 4,7-фенантролина. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 5. С. 738-743.
- 105.** Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Широкий В.Л., Мурашко В.Л., Хрусталева В.Н., Антипин М.Ю. Третичные ацетиленовые спирты, простые и сложные эфиры на основе изокамфанона, камфары, фенхона, изофенхона и адамантанона. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 965-971.
- 106.** Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. (3-Гидрокси-3-метил-1-бутинил)циклоалкан-1-олы в реакции Риттера. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 972-977.
- 107.** Ювченко А.П., Прокопчук Н.Р., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Филанчук Л.П., Мойсейчук К.Л. Исследование термической устойчивости пероксиалкинов. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1119-1125.
- 108.** Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Ольховик В.К., Поткин В.И. Препаративный синтез функционально-замещенных эфиров дегидроабетиновой и 4,4'-бифенилдикарбоновой кислот. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 1360-1364.

109. Нечай Н.И., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Кабердин Р.В. Синтез амидов и эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 7. С. 1050-1055.
110. Козлов Н.Г., Басалаева Л.И., Дикусар Е.А. Длинноцепные сложные эфиры ванилина в реакции с СН-кислотами и 2-нафтиламином. // ХПС. 2004. № 1. С. 70-73.
111. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Сложные эфиры оксимов ванилина и ванилаля. // ХПС. 2004. № 2. С. 154-156.
112. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Кабердин Р.В., Козлов Н.Г., Бажанов А.В., Ковганко Н.В. (Z)-3,4,4,4-Тетрахлорбут-2-еноаты некоторых природных спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений. // ХПС. 2004. № 3. С. 195-198.
113. Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Мурашко В.Л., Козлов Н.Г. Синтез и свойства аминовых солей *o*(*m*)-карборан-1-карбоновых кислот. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2004. № 4. С. 64-67.
114. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мельничук Л.А. Соли *L*-аскорбиновой кислоты с некоторыми замещенными аминами и трифенилфосфином. // ХПС. 2004. № 4. С. 331-332.
115. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Мельничук Л.А. Синтез эфиров *m*-C(7)-*изо*-пропилкарборан-C(1)-карбоновой кислоты, природных терпеновых спиртов и растительных фенолов. // ХПС. 2004. № 5. С. 388-392.
116. Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. Пероксиацетилениды в синтезе функционально замещенных диалкилпероксидов. // Сб.: Химия и технология новых веществ и материалов. Под. ред. А.В.Бильдюкевича. Мн.: УП Технопринт, 2005. С. 230-245.
117. Дикусар Е.А., Выглазов О.Г., Мойсейчук К.Л., Жуковская Н.А., Козлов Н.Г. Препаративный синтез алканоатов ванилина и ванилаля. // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 1. С. 122-126.
118. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Мурашко В.Л., Ювченко А.П., Бей М.П., Ольховик В.К. Функционально-замещенные азот- и фосфорсодержащие соли циклоалкилкарбоновых и карборанкарбоновых кислот. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 1. С. 67-76.
119. Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Козлов Н.Г., Мурашко В.Л., Ювченко А.П., Ольховик В.К. Функционально замещенные азот- и фосфорсодержащие соли D,L-

камфарной и *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислот. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2005. № 1. С. 45-48.

120. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Дикусар Е.А., Рыков С.В. Влияние кислорода на термолит растворов диацильных пероксидов. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. 2005. Вып. 12. Ч. 2. Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва, 2005. С. 194-197.

121. Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Ковганко Н.В. Синтез новых функционально-замещенных эфиров *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 614-618.

122. Дикусар Е.А., Дубовик С.В., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. Синтез функционально замещенных аминовых и фосфиновых солей никотиновой кислоты. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2005. № 2. С. 71-74.

123. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Кадуцкий А.П., Ольховик В.К. Синтез солей 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислоты с функционально замещенными аминами и трифенилфосфином. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2005. № 3. С. 60-64.

124. Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Превращения 2-(фенилэтинил)изоборнеола в условиях кислотного катализа. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 6. С. 853-858.

125. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Сложные эфиры ванилина и ванилаля и ароматических и функционально замещенных алкилкарбоновых кислот. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 7. С. 1015-1019.

126. Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Козлов Н.Г., Огородникова М.М., Мурашко В.Л., Дикусар Е.А. Синтез и свойства функционально-замещенных аммонийных солей 3-*трет*-бутилперокси-3-метилбутановой кислоты. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 1495-1502.

127. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Препаративный синтез сложных эфиров ванилина и ванилаля с рядом карбоновых кислот. // ХПС. 2005. № 1. С. 74-75.

128. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зеленковский В.М., Малама А.А., Дубовик С.В. Синтез 3,4-замещенных фенилметилден-(2-карбоксифенил)аминов и их противоопухолевая активность. // ХПС. 2005. № 2. С. 164-169.

129. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зеленковский В.М., Малама А.А., Дубовик С.В. Синтез 4-гидрокси(алкилоилокси, арилоилокси)-3-метокси(этокси)фенилметилден-(2-карбоксифенил)аминов. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2005. № 4. С. 39-46.

130. Козлов Н.Г., Басалаева Л.И., Дикусар Е.А. Сложные эфиры ванилаля в реакции с 2-нафтиламином и 1,3-дикетонами. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 11. С. 1671-1680.
131. Нечай Н.И., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Аминовые и трифенилфосфиновые соли 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты. // Вестн. Фонда фундамент. Исслед. 2005. № 4. С. 50-53.
132. Дикусар Е.А. Галогенсодержащие ароматические азометины на основе сложных эфиров ванилина и ванилаля. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 12. С. 2030-2035.
133. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зеленковский В.М. 4-Гидроксифенил(ацетокси)-3-метокси(этоксифенил)метил(3-карбоксифенил)амины. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 1. С. 87-94.
134. Дикусар Е.А., Кадуцкий А.П., Козлов Н.Г., Ювченко А.П., Мельничук Л.А. Соли *спиро*-производных бензо[*f*]хинолина и ряда природных карбоновых кислот. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2006. № 1. С. 62-63.
135. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Жуковская Н.А., Поткин В.И., Огородникова М.М., Зеленковский В.М. Препаративный синтез 4-гидроксифенил(алкилоокси, арилокси)-3-метокси(этоксифенил)метил(4-карбоксифенил)аминов. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 2. С. 223-230.
136. Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Брагин В.И., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кисин А.В. Электрохимическое иодирование *С*-метилпроизводных додекагидро-7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат-аниона. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 3. С. 324-328.
137. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Синтез 4-гидроксифенил(алкилоокси, арилокси)-3-метокси(этоксифенил)метил(1-нафтил)аминов на основе ванилина, ванилаля, их сложных эфиров и 1-нафтиламина. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 3. С. 383-388.
138. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Выглазов О.Г. Препаративный синтез сложных эфиров оксима ментона. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 4. С. 642-644.
139. Дикусар Е.А., Кадуцкий А.П., Козлов Н.Г., Ювченко А.П., Мельничук Л.А. Соли *спиро*-производных бензо[*f*]хинолина и ряда природных карбоновых кислот. // ХПС. 2006. № 1. С. 94-95.
140. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петкевич С.К., Ковганко Н.В. 2-Бром-3,4,4-трихлорбут-3-еноаты некоторых природных спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений. // ХПС. 2006. № 3. С. 212-215.

- 141.** Дикусар Е.А. Новые сложные эфиры ванилина и ванилала с рядом алкил- и арилкарбоновых кислот. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 6. С. 1043-1045.
- 142.** Шутова Т.Г., Агабеков В.Е., Дикусар Е.А., Ювченко А.П. Кинетические закономерности термического разложения замещенных ацетиленидов серебра в растворе. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2006. № 3. С. 30-37.
- 143.** Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П. Синтез солей 8-(2-хлорбензоилокси)хинолина с рядом карбоновых, органических сульф- и мышьяксодержащей кислот. // Вестник Фонда фундаментальных исследований. 2006. № 3. С. 99-101.
- 144.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Синтез ароматических азометинов на основе аминопропиофенона, ванилина и ванилала и их производных. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2006. № 4. С. 75-81.
- 145.** Дикусар Е.А. Синтез ароматических азометинов на основе ванилина, ванилала, их сложных эфиров и 4-аминобифенила. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 9. С. 1314-1319.
- 146.** Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Поляризация ядер при фотолизе растворов замещенных фенолов. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. 2005. Вып. 13. Ч. 2. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. С. 231-235.
- 147.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Огородникова М.М. Тиосемикарбазиды сложных эфиров ванилина и ванилала. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 1484-1486.
- 148.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. Синтез длинноцепных азометинов, содержащих простые и сложноэфирные группы, конденсацией ванилина, ванилала, их сложных эфиров с октадециламином. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 1487-1492.
- 149.** Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Бей М.П., Ковганко Н.В. Синтез эфиров *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты и некоторых природных терпеновых спиртов, стеринов, фенолов и оксима камфары. // ХПС. 2006. № 5. С. 434-436.
- 150.** Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Выглазов О.Г. Синтез сложных эфиров оксимов D,L-, D-(+) и L-(-)-камфары: корреляция структура-запах. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 12. С. 2007-2010.
- 151.** Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П. Аминовые и фосфиновые соли ароматических азометиновых карбоновых кислот –

производных ванилина и ваниляля. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2007. № 1. С. 52-53.

152. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Азарко В.А., Ювченко А.П. Синтез и изучение пленкообразующих и светочувствительных свойств 4-ацилокси-3-метокси(этокси)фенилметилена(2-хризил)аминов. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 306-309.

153. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Тлегенов Р.Т. Синтез 11-(2-хлорбензоилокси)лупинина и его солей. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2007. № 2. С. 62-64.

154. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Метил- и этилкарбонаты ванилина и ваниляля в синтезе азотсодержащих соединений. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 809-814.

155. Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Превращения 2-(фенилэтинил)изокамфанола в условиях кислотного катализа. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 5. С. 679-683.

156. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. Синтез ароматических азометинов на основе анестезина и производных ванилина и ваниляля. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2007. № 3. С. 56-58.

157. Рудаков Д.А., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. Синтез дигалогензамещенных 7,8-диметилдекагидро-7,8-дикарбанидо-ундекаборатного аниона. // Известия Академии наук. Серия химич. 2007. № 5. С. 888-891.

158. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Синтез N-[4-гидрокси(алкокси, алкилоилокси, арилоилокси)-3-алкоксифенилметилена]-1-(1-адамантил)этанаминов на основе гидрохлорида 1-(1-адамантил)этанамина (ремантадина). // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 9. С. 1271-1276.

159. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Малама А.А. Ароматические азометины, содержащие простые и сложноэфирные группы. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2007. № 4. С. 56-61.

160. Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Выглазов О.Г. Сложные эфиры оксима жасморанжа. // ХПС. 2007. № 4. С. 307-310.

161. Азарко В.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. Пленкообразующие, термо- и светочувствительные свойства ароматических азометинов ванилинового ряда. // 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.

162. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Бей М.П. Синтез 3-алкокси-4-(*м*-карборан-*С*-метаноилокси) фенилметилена(алкил, циклоалкил, арил)аминов. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 9. С. 1526-1528.
163. Скатецкий В.В., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Синтез и спектральные характеристики 4-(10,10-диметил-8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[с]акридин-7-ил)-2-метокси(этоксифениловых эфиров карбоновых кислот. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 10. С. 1488-1494.
164. Дикусар Е.А. Третичные спирты на основе 1-ацетилпирена. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 10. С. 1499-1501.
165. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Азарко В.А., Ювченко А.П. Синтез и изучение пленкообразующих и светочувствительных свойств 4-алкокси(ацилокси)-3-алкоксифенилметилена(4-бифенил)аминов. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 1700-1702.
166. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. 2-[3-(Алкокси)-4-(гидрокси, алкокси, ацилоксифенил)-2,3-дигидро-1*Н*-бензимидазолы на основе производных ванилина и ваниляля. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1871-1875.
167. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т., Ювченко А.П. Соли лупинина с карбоновыми и сульфокислотами. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2008. № 1. С. 54-56.
168. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г. Синтез 3-алкокси-4-(*м*-карборан-*С*-метаноилокси)фенилметилена(алкил, циклоалкил, арил)аминов. // 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: Белорус. наука, 2008. С. 78-81.
169. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Азарко В.А., Ювченко А.П. Синтез, пленкообразующие, термо- и светочувствительные свойства N,N¹-бис[4-гидрокси(алкокси, ацилокси)-3-алкоксифенилметилена]-1,4-фенилендиаминов. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 2. С. 303-307.
170. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ковганко Н.В., Тлегенов Р.Т. Синтез солей 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты и гетероциклических аминов. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2008. № 2. С. 56-58.
171. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А., Ювченко А.П., Бей М.П. Сложные эфиры *о*- и *м*-карборан-*С*-карбоновых кислот и *о*- и *м*-карборановых спиртов. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 440-443.

172. Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Залеская Е.Г., Выглазов О.Г., Курман П.В. Синтез и изучение корреляции структура-запах сложных эфиров оксима цитраля. // ХПС. 2008. № 1. С. 65-66.
173. Дикусар Е.А. Синтез 3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(фенил) аминов. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 642-644.
174. Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Залеская Е.Г., Курман П.В., Выглазов О.Г. Препаративный синтез сложных эфиров оксимов вератрового альдегида и цитраля. // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 4. С. 606-610.
175. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Синтез *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(ε-циклогексил)аминов. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 969-971.
176. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Синтез 4-гидрокси(алкилоилокси, арилоилокси)-3-метокси(этокси)-бензилиден(4-бутилкарбоксифенил)аминов. // ЖОРХ. 2008. Т. 44. Вып. 8. С. 1178-1184.
177. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Синтез *E*-3-алкокси-4-гидрокси(алкокси, ацилокси)фенилметил(2-гидроксифенил)аминов. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 1334-1337.
178. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П., Бей М.П., Ковганко Н.В. Сложные эфиры *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты и некоторых терпенолов, растительных фенолов и оксимов природных карбонильных соединений. // ЖОРХ. 2008. Т. 44. Вып. 9. С. 1321-1326.
179. Дикусар Е.А., Жуковская Н.А. Препаративный синтез сложных эфиров оксима циклогексанона. // ЖОРХ. 2008. Т. 44. Вып. 9. С. 1406-1408.
180. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Рыков С.В., Кисин А.В. Изучение фотолиза замещенных фенолов в растворе методом ЯМР. // Вестник международной общественной экологической безопасности и природопользования (МОАЭБП). М.: МОАЭБП. 2008. Вып. 3 (10). С. 27-31.
181. Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Однобурцев Б.А. Азометины в синтезе бензо[*a*]акридинов и аминокислот органических и элементсодержащих кислот. // Сб. научных трудов «Химия и технология новых веществ и материалов». Вып. 2. Минск: Белорусская наука, 2008. С. 306-336.
182. Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Однобурцев Б.А. Синтез *bis*{4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*]акридин-12-ил)-2-метоксифенил} сукцинатов. // ЖОРХ. 2008. Т. 44. Вып. 10. С. 1527-1530.

- 183.** Поткин В.И., Дикусар Е.А., Петкевич С.К. Синтез 5-функционально замещенных 3-ариллизоксазолов на основе арилтрихлораллилкетонев. // Доклады НАН Беларуси. 2008. Т. 52. № 5. С. 60-63.
- 184.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Кадуцкий А.П., Ювченко А.П., Бей М.П., Щуровская А.В. Синтез 1,3- и 1,4-бис[3-метокси- и -этокси-4-(*m*-карборан-*S*-метаноилокси)-фенилметил- и фенилметил]фенилендиаминов. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 1828-1830.
- 185.** Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегинов Р.Т., Поткин В.И. Твердофазный синтез солей лупинина с 3- и 4-аминобензойными кислотами. // ХРС. 2008. № 3. С. 111-113.
- 186.** Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Выглазов О.Г. Препаративный синтез сложных эфиров оксима вератрового альдегида. // ХПС. 2008. № 6. С. 558-560.
- 187.** Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Функционально замещенные ацетилениды лития, меди, серебра и ртути. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 104-123.
- 188.** Степин С.Г., Дикусар Е.А. Полимеризация стирола, инициированная ацетиленовыми пероксидами. // ЖПХ. 2009. Т. 82. Вып. 1. С. 129-132.
- 189.** Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Синтез хиральных производных бензакридона реакцией трехкомпонентной конденсации. // ЖОРХ. 2009. Т. 45. Вып. 2. С. 197-211.
- 190.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. Синтез *N,N'*-бис-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенилметил- и фенилметил]-1,3-фенилендиаминов. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 2. С. 269-274.
- 191.** Дикусар Е.А. Семикарбазиды и тиосемикарбазиды сложных эфиров ванилина и ванилала. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2009. № 2. С. 63-65.
- 192.** Дикусар Е.А., Поткин В.И. Синтез и изучение свойств фенилгидразонов замещенных бензальдегидов. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 781-784.
- 193.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. Синтез *N*-[3-алкокси-4-(гидрокси-, алкокси-, ацилокси)фенилметил- и фенилметил]бифенил-2-аминов. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 785-789.
- 194.** Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Выглазов О.Г. Синтез и корреляция структура-запах сложных эфиров оксима анисового альдегида. // ХПС. 2009. № 2. С. 131-134.

- 195.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Кадуцкий А.П. Препаративный синтез N-(3-алкокси-4-ацилоксифенилметил)-3- и 4-аминобензойных кислот. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 6. С. 867-870.
- 196.** Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Широкий В.Л., Петкевич С.К. Синтез сложных эфиров диоксима 1,1'-диацетилферrocена. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1301-1303.
- 197.** Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. Соли азометинкарбоновых кислот и гетероциклических аминов группы акридона и соласодина. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2009. № 4. С. 99-101.
- 198.** Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Выглазов О.Г. Синтез и изучение взаимосвязи структура-запах сложных эфиров оксима коричнеого альдегида. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2009. № 4. С. 102-105.
- 199.** Петкевич С.К., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Курман П.В. Взаимодействие 1,1,4,4-тетрахлор-1-бутен-3-она и 1,1,2-трихлор-3-фенил-1-пропен-3-она с аминами и тиофенолом. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2009. № 4. С. 106-110.
- 200.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Сложные эфиры фунуционально замещенных карбоновых кислот, спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений. // Химия и технология новых веществ и материалов. Сб. научных трудов. Вып. 3. Минск: «Беларуская наука», 2009. С. 395-421.
- 201.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Длинноцепные функционально замещенные ароматические азометины на основе цетиламина. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 10. С. 1496-1502.
- 202.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Огородникова М.М. (E)-3-Алкокси-4-гидрокси(алкокси, алканоилокси, ароилокси)бензилиден-(4-феноксифенил)амины. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 10. С. 1512-1518.
- 203.** Дикусар Е.А., Выглазов О.Г., Чуйко В.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д., Широкий В.Л., Лашицкая Е.В. Новые ароматизаторы, душистые вещества и отдушки на основе продуктов лесохимии. // Химресурс. 2009. № 5 (06). С. 18-20.
- 204.** Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Синтез гексагидробензо[а]акридиновых эфиров m-карборан-С-карбоновой кислоты. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 11. С. 1618-1621.
- 205.** Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Синтез арил-N, N'-бис(хинолин-8-ил)метандиаминов. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 1880-1883.

206. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Синтез водорастворимых азометинов на основе замещенных бензальдегидов ванилинового ряда и гидрохлорида *D*-(+)-глюкозамина. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 12. С. 2029-2031.
207. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Синтез *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметил(фенил и *e*-циклогексил)амины. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2010. № 1. С. 59-63.
208. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Нагиева Ш.Ф., Мамедова А.А., Бей М.П., Ювченко А.П. Функционально замещенные ароматические азометины содержащие пиррольные и карборановые фрагменты. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 1. С. 59-63.
209. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А. О-Ацилпроизводные оксимов цикlopentanона и циклогептанона. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 2. С. 188-192.
210. Дикусар Е.А., Поткин В.И. Препаративный синтез 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*-бензимидазолов на основе замещенных бензальдегидов. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 2. С. 273-278.
211. Дикусар Е.А. Открыты к сотрудничеству. // Химресурс. 2010. № 1 (08). С. 20-22.
212. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Синтез и изучение свойств (*E*)-(1-адамантилметаноилокси)-3-метокси(этокси)бензилиденаминов. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 4. С. 517-526.
213. Дикусар Е.А. Древние благовония в век нанотехнологий. // Химресурс. 2010. № 2 (09). С. 15-16.
214. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А. Синтез хиральных азометинов на основе гидрохлорида метилового эфира *L*-валина и замещенных бензальдегидов ванилинового ряда. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 5. С. 655-659.
215. Бересневич Л.Б., Мойсейчук К.Л., Жуковская Н.А., Дикусар Е.А. Препаративный синтез 1,2-пропиленгликольацеталей 3-алкокси-4-ацилоксибензальдегидов. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 5. С. 876-877.
216. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Юдин А.А. Квантовохимическое моделирование эндоздрических производных бакминстерфуллеренов $Gd@C_{60}(CHR)_2$ и $Gd@C_{80}(CHR)_2$. // Теорет. и эксперим. химия. 2010. Т. 46. № 4. С. 208-211.
217. Дикусар Е.А. Органические пероксиды: научные и промышленные аспекты применения. // Химресурс. 2010. № 3 (10). С. 36-37.

218. Дикусар Е.А. Пероксиацетилениды металлов (Hg, Ag, Li) в синтезе функционально замещенных диалкилпероксидов. // Автореф. дисс...к.х.н. Минск, 2010.
219. Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И. Синтез ароматических азометинов конденсацией замещенных бензальдегидов с 4-аминофенилен-*N*-имидом малеопимаровой кислоты. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 1154-1157.
220. Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Синтез хиральных производных бензакридона реакцией трехкомпонентной конденсации (2-борнилиден)ацетальдегида с 1-нафтиламином и циклическими β-дикетонами. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 8. С. 1123-1136.
221. Дикусар Е.А. Квантово-химическое моделирование: от парфюмерных до полимерных материалов. // Химресурс. 2010. № 4 (11). С. 32-36.
222. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Желдакова Р.А. Синтез, фунгицидная и антимикробная активность аммониевых солей *m*-карборан-*C*-карбоновых кислот и гетероциклических аминов. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2010. № 4. С. 76-78.
223. Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Перегруппировки и гидратация 2-этинилизоборнеола и 2-этинилизокамфанола. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 10. С. 1488-1497.
224. Дикусар Е.А. Таинственный и загадочный ванилин. // Химресурс. 2010. № 5 (12). С. 39-41.
225. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегинов Р.Т. Производные гидроксibenзальдегидов ванилинового ряда: синтез, свойства и применение. // Химресурс. 2010. № 6 (13). С. 39-47.
226. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Выглазов О.Г. Синтез и изучение влияния структуры на запах сложных эфиров оксима валерофенона. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2011. № 1. С. 49-51.
227. Дикусар Е.А. Синтез хиральных азометинов на основе гидрохлорида метилового эфира *L*-3-фенилаланина и замещенных бензальдегидов ванилинового ряда. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 2. С. 213-216.
228. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И. Сложные эфиры оксима ганона в парфюмерной промышленности. // Химресурс. 2011. № 1 (14). С. 10-11.
229. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И. О-Ацилпроизводные оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида в парфюмерных композициях. // Химресурс. 2011. № 1 (14). С. 44-45.

230. Бей М.П., Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Поткин В.И. Синтез азометинов конденсацией замещенных бензальдегидов с 3-аминофенилен-*N*-имидом малеопимаровой кислоты. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 467–470.
231. Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. Синтез *N*-*n*-алкилимидамалеопимаровых кислот, их аминовых и трифенилфосфиновых солей. // ХРС. 2011. № 1. С. 105-109.
232. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Выглазов О.Г., Чуйко В.А. Синтез сложных эфиров оксима 2-октанона и изучение влияния их структуры на запах. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2011. № 2. С. 52-55.
233. Дикусар Е.А., Поткин В.И. Синтез 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-5-метил-1*H*-бензимидазолов. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 5. С. 692-698.
234. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И. Квантово-химическое моделирование процесса образования цвиттер-ионов у эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов 1,2-(NH₃)@C₁₈₀(HR), 1,2-(NH₃)@C₂₄₀(HR) и 1,2-(NH₃)@C₅₄₀(HR). // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / редкол.: П.А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. Минск: Изд. центр БГУ, 2011. С. 56-61.
235. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Стёпин С.Г. Синтез медных комплексов производных бензимидазола. // Вестн. Витебского Госуд. Технолог. Универс. 2011. Вып. 20. С. 132-137.
236. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Поткин В.И., Лашицкая Е.В., Курман П.В. Синтез сложных эфиров оксима ацетофенона. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2011. № 3. С. 86-88.
237. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зубенко Ю.С., Петкевич С.К., Выглазов О.Г., Чуйко В.А. Синтез и изучение корреляции структура-запах сложных эфиров оксима α-ионона. // ХРС. 2011. № 3. С. 103-106.
238. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. Функционально-замещенные производные ванилина. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2011. № 4. С. 105-120.
239. Гаджилы Р.А., Поткин В.И., Алиев А.Г., Гаджиева Л.Я., Петкевич С.К., Дикусар Е.А. Реакция 3-алкил(арил)-5-хлорметилизоксазолов с нуклеофильными реагентами. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 10. С. 1504-1507.
240. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А. Квантово-химические расчеты структур металлофуллеренов. // Химические реактивы,

реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В.Е. Агабеков, Е.В. Королева, К.Н. Гусак. Минск: Беларус. навука, 2011. С. 133-140.

241. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зубенко Ю.С., Петкевич С.К., Степин С.Г. Получение и изучение корреляции «структура-запах» сложных эфиров оксима α -ионона. // Вестн. Витебского Госуд. Технолог. Универс. 2011. Вып. 21. С. 114-119.

242. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Степин С.Г. Технология синтеза сложных эфиров оксима ганона. // Вестн. Витебского Госуд. Технолог. Универс. 2011. Вып. 21. С. 119-124.

243. Dikusar E., Zelenkovski V., Potkin V., Rudakov D., Puskarchuk A., Soldatov A. Quantum Chemical Simulation of the Structure of Carborane and Endohedral Buckminsterfullerene Derivatives. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2011. Vol. 14. No. 4. P. 356-362.

244. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Гаджины Р.А., Тлегунов Р.Т., Ювченко А.П., Желдакова Р.А. Синтез и изучение фунгицидной активности аминовых солей глицирризиновой кислоты. // ХПС. 2011. № 4. С. 53-56.

245. Поткин В.И., Гаджины Р.А., Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Жуковская Н.А., Алиев А.Г., Нагиева Ш.Ф. Синтез производных гидроксibenзальдегидов, содержащих изоксазольный гетероцикл. // ЖОХ. 2012. Т. 48. Вып. 1. С. 132-141.

246. 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.

247. Гайдукевич О.А., Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Зверева Т.Д., Дикусар Е.А., Ламоткин С.А., Рыков С.В. ЯМР-анализ разложения диацильных пероксидов в метаноле под действием температуры и СВЧ излучения. // ЖПС. 2012. Т. 79. № 2. С. 323-327.

248. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Синтез метиловых эфиров 4-(гидрокси-, алкокси-, ацилокси)-3-алкоксибензилиденаминоксусных кислот. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2012. № 2. С. 80-84.

249. Дикусар Е.А. Синтез (*E*)-2-метокси-6-(*R*-имино)метилфенолов и 2-метокси-6-(*R*-амино)метилфенолов. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 607-610.

250. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Зверева Т.Д., Петкевич С.К., Огородникова М.М., Ювченко А.П., Бей М.П. Синтез азометинов

на основе *m*-карборанил-*S*-метаноатов 4-формилфенила. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 910-913.

251. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К. Синтез сложных эфиров оксима 4-гептанона. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2012. № 3. С. 102-104.

252. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Стёпин С.Г. Получение длинноцепных азометинов – производных бензальдегидов ванилинового ряда. // Вестн. Витебского Госуд. Технолог. Универс. 2012. Вып. 22. С. 116-124.

253. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Стёпин С.Г. Метилвые эфиры (*E*, 2*S*, 3*S*)-2-арилденамино-3-метилвалериановых кислот. // Вестник фармации. 2012. № 2-56. С. 31-38.

254. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д. Синтез изоксазолсодержащих 1*H*-бензимидазолов. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 1378-1381.

255. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Зубенко Ю.С., Клецков А.В., Золотарь Р.М., Чепик О.П. Синтез 1,3-диоксоланов из замещенных бензалдегидов ванилинового ряда. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 9. С. 1501-1504.

256. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И. Синтез *O*-ацилпроизводных оксима 4-метокси-3-этоксibenзальдегида. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 77-79.

257. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Стёпин С.Г., Тлегенов Р.Т. Синтез (*E*)-4-Этоксифенилиминометилариллов и их гидрохлоридов. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 11. С. 1840-1843.

258. Гайдукевич О.А., Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Зверева Т.Д., Дикусар Е.А., Ламоткин С.А. Сравнительный анализ разложения метанольных растворов диацильных пероксидов под действием температуры и СВЧ-излучения. // Труды БГТУ. Хмия, технология органических веществ и биотехнология. 2012. № 4 (151). С 15-19.

259. Дикусар Е.А. Эндоздрические радон-222 содержащие производные бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80} в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов : межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. Вып. 4. С. 80-84.

260. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Солдатов А.Г., Холопцев А.В., Стёпин С.Г. Оценка возможности

использования эндоэдрических радон²²²-содержащих производных бакминстерфуллеренов C₆₀ и C₈₀ в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований. // Вестник фармации. 2012. № 4-58. С. 102-105.

261. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Петкевич С.К., Павлюченкова А.С., Мурашова М.Ю., Поликарпов А.П., Шункевич А.А., Ювченко А.П., Золотарь Р.М. Синтез 2-R-1,3-диоксанов – производных функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 2. С. 232-237.

262. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Павлюченкова А.С., Мурашова М.Ю., Петкевич С.К., Клецков А.В., Поликарпов А.П., Огородникова М.М., Золотарь Р.М., Чепик О.П. Каталитический синтез 2,2¹-арилметиленис(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онов) и 3,3,6,6-тетраметил-9-арил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дионов. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 2. С. 243-251.

263. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Шункевич А.А., Поликарпов А.П. Синтез 1,3-диоксоланов на основе сложных эфиров ванилина и ваниляля. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2013. № 1. С. 81-84.

264. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Зверева Т.Д., Зубенко Ю.С., Рудаков Д.А., Широкий В.Л. Сложные эфиры изоксазол- и изотиазолкарбоновых кислот и оксимов β-изатина, изоксазол- и ферроценсодержащих кетонов и карборановых спиртов. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 489-491.

265. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л., Рудаков Д.А., Килин С.Я., Солдатов А.Г., Холопцев А.В., Батраков Г.Ф. Оценка возможности использования эндоэдрических радон-222-содержащих производных бакминстерфуллеренов C₆₀ и C₈₀ в качестве нанороботов – истребителей опухолевых новообразований. // Медицинские новости. 2013. № 3 (222). С. 11-12.

266. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Мурашова М.Ю., Петкевич С.К., Стёпин С.Г. Технология получения моно- и диалкоксибензальдегидов. // Вестн. Витебского Госуд. Технолог. Универс. 2013. Вып. 24. С. 94-103.

267. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Солдатов А.Г., Холопцев А.В. Эндоэдрические радон-222-содержащие производные бакминстерфуллеренов C₆₀ и C₈₀. // Углеродные наночастицы в конденсированных средах: сборник научных статей. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, 2013. С. 246-250.

- 268.** Поткин В.И., Клецков А.В., Зубенко Ю.С., Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Зверева Т.Д., Золотарь Р.М., Чепик О.П. Синтез и усиливающее действие производных ванилинового ряда, содержащих изотиазольный гетероцикл, в композициях с инсектицидами. // Доклады НАН Беларуси. 2013. Т. 57. № 3. С. 76-83.
- 269.** Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Стёпин С.Г. Разработка и квантово-химическое моделирование агентов для бор-нейтронозахватной диагностики и терапии онкологических заболеваний – холестерина эфиров карборан-С-карбоновых кислот. // Вестник фармации. 2013. № 1-58. С. 20-23.
- 270.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Мурашова М.Ю., Поликарпов А.П., Стёпин С.Г. Каталитический синтез простых и сложных эфиров 2,2'-арилметиленис(3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онов) и 3,3,6,6-тетраметил-9-арил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дионов. // Вестник фармации. 2013. № 1-58. С. 24-32.
- 271.** Dikusar E.A., Zelenkovski V.M., Potkin V.I., Rudakov D.A., Kuten S.A., Soldatov A.G. Quantum-Chemistry Projecting of the Radio-Nuclide Carborane and Fullerene Nano-Cluster Agents for Diagnostics and Therapy of Oncological Diseases. // Proceedings of International Conference Nanomeeting – 2013. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes. Minsk, Belarus, 24-27 May 2013. Ed. V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam, 2013. P. 324-327.
- 272.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. Основные направления синтеза функционально замещенных производных альдегидов ванилинового ряда. // ХРХ. 2013. № 1. С. 83-98.
- 273.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Жуковская Н.А., Стёпин С.Г., Аскарова М.Р., Тлегенов Р.Т. Синтез метиловых эфиров (*E*, 2*S*, 3*S*)-2-арилиденамино-3-метилвалериановых кислот. // ХРХ. 2013. № 1. С. 99-106.
- 274.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П., Желдакова Р.А., Гаджилы Р.А., Тлегенов Р.Т. Синтез солей глицирризиновой кислоты и гетероциклических аминов. // Вестник НАН Б. Сер. хим. наук. 2013. № 3. С. 87-93.
- 275.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Стёпин С.Г. Водорастворимые соли щелочных металлов (*E*)-2-{бензо[*d*][1,3]диоксол-5-илметил- или 3-метокси-(4-проп-2-ин-1-илокси)бензиден}амино}уксусных и бензойных кислот. // Вестник фармации. 2013. № 2 (60). С. 48-53.

276. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Стёпин С.Г. Водорастворимые литиевые, натриевые и калиевые дисоли (*E*)-3-алкокси-4-гидроксibenзилиден)амино-2-уксусных или бензойных кислот. // Вестник фармации. 2013. № 2 (60). С. 62-67.
277. Рудаков Д.А., Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Поткин В.И. Квантово-химическое моделирование холестериновых эфиров *o*-, *m*- и *p*-карборан-*C*-карбоновых кислот и фуллереновых эндокластеров. // Материалы VI Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Сборник статей. 30 сентября – 4 октября 2013 г. Иваново: ИГХТУ, 2013. С. 270-274.
278. Дикусар Е.А., Гаджылы Р.И., Поткин В.И., Петкевич С.К., Зверева Т.Д., Алиев А.Г., Гаджиева Л.Я. Синтез функционально замещенных изоксазолсодержащих бензальдегидов ванилинового ряда и их азометинов. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 10. С. 1537-1542.
279. Поткин В.И., Петкевич С.К., Клецков А.В., Дикусар Е.А., Зубенко Ю.С., Жуковская Н.А., Казбанов В.В., Пашкевич С.Г. Синтез функционально замещенных гидроксипроизводных изоксазолов и изотиазолов. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 10. С. 1543-1553.
280. Левковская Г.Г., Рудякова Е.В., Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Поткин В.И. Функционально замещенные азолы, спирты и амины на основе непредельных хлоркетонов. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В.Е. Агабеков, Е.В. Королева, К.Н. Гусак. Минск: Беларуская навука, 2013. С. 42-92.
281. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Клецков А.В., Козлов Н.Г., Золотарь Р.М., Чепик О.П., Ювченко А.П. Синтез функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В.Е. Агабеков, Е.В. Королева, К.Н. Гусак. Минск: Беларуская навука, 2013. С. 176-194.
282. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Стёпин С.Г. Кальциевые соли (*E*)-2-(4-метокси- и 3,4-диалкоксибензилиденамино)-2-(алкил-, аралкил)уксусных или (3- и 4-бензойных) кислот. // Вестник фармации. 2013. № 3 (61). С. 32-37.
283. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л., Рудаков Д.А., Солдатов А.Г., Кутень С.А. Квантово-химическое проектирование радионуклидных агентов

для диагностики и терапии опухолевых новообразований. // Вестник Тверского ГУ. Серия «Физика». 2013. № 39. Вып. 21. С. 69-81.

284. Дикусар Е.А., Поткин В.И. Синтез водорастворимых литиевых, натриевых, калиевых и цезиевых солей (*E*)-2-(4-метокси-, 3,4-диметоксibenзилиденамино)-2-(алкил-, аралкил)уксусных кислот. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 1987-1990.

285. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Стёпин С.Г. Фармакофорные соли органических кислот и аминов: синтез, структура, биологическая активность. Сообщение 1. Аминовые и трифенилфосфиновые соли органических кислот. // Вестник фармации. 2013. № 4 (62). С. 99-110.

286. Атажанова Г.А., Рязанцев О.Г., Кишкентаева А.С., Петкевич С.К., Клецков А.В., Дикусар Е.А., Ивасенко С.А., Сейдахметова Р.И., Абуляисова Л.К., Поткин В.И., Адекенов С.М. Синтез биологически активных изотиазольных производных гроссгемина и тимола. // Фармацевтический бюллетень. 2013. № 1-3. С. 29-40.

287. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Стёпин С.Г., Тлегенов Р.Т. Синтез метиловых эфиров (*E*, *S*)-2-арилиденамино-4-метилвалериановых кислот. // Вестні НАН Б. Сер. хім. навук. 2014. № 1. С. 72-75.

288. Рудаков Д.А., Курман П.В., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Поткин В.И. Синтез однозамещенных *мета*-карборанкарбоновых кислот. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 424-427.

Тезисы докладов на конференциях

1. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. Реакции терминальных ацетиленов, содержащих реакционноспособные пероксидные группы. // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по химии ацетилена. 22-24 октября 1984 г. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1984. С. 225.

2. Мойсейчук К.Л., Лившиц Ф.З., Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. Кремнийсодержащие алкенилпероксиды. // Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по химии органических пероксидов. 9-11 октября 1985 г. Ленинград, 1985. С. 52.

3. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А., Егоренков Н.И., Кузавков А.И., Лин Д.Г. Ацетиленовые дипероксиды – промоторы адгезии полиолефинов к металлам. // Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по химии органических пероксидов. 9-11 октября 1985 г. Ленинград, 1985. С. 147-148.

4. Mojsejchuk K.L., Beresnevich L.B., Yuvchenko A.P., Dikusar E.A. Organomercury reagents in synthesis of organic peroxides. // Программа и тезисы докладов VI

Международной конференции по органическому синтезу. 10-15 августа 1986 г. Москва, СССР, 1986. С-023.

5. Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. Пероксиацетилениды серебра в синтезе пероксидных соединений. // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по металлоорганической химии. 13-16 июня 1988 г. Казань, 1988. Часть 2. С. 216.

6. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Мойсейчук К.Л., Ольдекоп Ю.А. Синтез пероксисодержащих алкилнитриотиоцианатов. // Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции Синтез и реакционная способность органических соединений серы. 3-7 апреля 1989 г. Тбилиси, 1989. С. 135.

7. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Ольдекоп Ю.А. Монозамещенные пероксиалкины, синтез и реакции. // Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по химии органических и элементарорганических пероксидов. Сентябрь 1990 г. Горький, 1990. С. 22.

8. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зеленковский В.М., Мойсейчук К.Л. Пероксисодержащие ацетиленовые кислоты и их производные. // Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по химии органических и элементарорганических пероксидов. Сентябрь 1990 г. Горький, 1990. С. 23.

9. Yuvchenko A.P., Moiseichuk K.L., Dikusar E.A. Lithium peroxy acetylenides – new reagents in organic peroxide synthesis. // Programme, abstracts and participants of XYth international conference on organometallic chemistry. August 9-14, 1992. Warsaw, Poland, 1992. P. 200.

10. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Козлов Н.Г. Синтез и свойства пероксидов на основе изокамфанона. // Тезисы докладов 1-го совещания Лесохимия и органический синтез. 3-6 октября 1994 г. Сыктывкар, 1994. С. 31.

11. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. Пероксиацетилениды лития в синтезе оптически активных пероксидов ряда камфана. // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по металлоорганической химии. 25-29 сентября 1995 г. Нижний Новгород, 1995. Т. 1. С. 2.

12. Dikusar E.A., Yuvchenko A.P., Moiseichuk K.L. Lithium, silver and mercury peroxy acetylides – new reagents in organic peroxydes chemistry. // Abstracts of XIth FEICHEM conference on organometallic chemistry. 10-15 September 1995. Parma, Italy, 1995. P. 196.

13. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Книжников В.А. Синтез оптически активных производных ряда камфана. // Тезисы докладов II-го совещания Лесохимия и органический синтез. 1-4 октября 1996 г. Сыктывкар, 1996. С. 49.
14. Дибривный В.Н., Луцив Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ювченко А.П., Дикусар Е.А. Термохимические свойства ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. Москва, 1998. А32.
15. Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Жуковская Н.А. Пероксиацетилениды лития в синтезе дизамещенных длинноцепных пероксиалкинов. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. Москва, 1998. D10.
16. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Вашкевич Е.В. Адамантансодержащие ненасыщенные пероксиды. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. Москва, 1998. D11.
17. Бересневич Л.Б., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. Пероксисодержащие алкинилфосфонаты. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. Москва, 1998. D12.
18. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Широкий В.Л., Бажанов А.В. Ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиды. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. Москва, 1998. D13.
19. Широкий В.Л., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Бажанов А.В., Мойсейчук К.Л., Хрусталева В.Н., Антипин М.Ю. Синтез пероксидов на основе ферроцена. // Тезисы стендовых докладов Горизонты органической и элементоорганической химии. VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии. Сентябрь 6-11, 1999 г. Москва, 1999. Т. 2. С. 172.
20. Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Синтез функционально замещенных диацетиленовых соединений. // Программа и тезисы докладов 1-й республиканской конференции по органической химии Органическая химия на рубеже XXI века. 25, 26 мая 1999 г. Минск, 1999. С. 53.

21. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. Пероксисодержащие ацетиленовые сложнэфирные производные терпеновых альдегидов и кетонов. // Тезисы докладов Всероссийской конференции Химия и технология растительных веществ. 25-30 сентября 2000 г. Сыктывкар, 2000. С. 58.
22. Stepin S.G., Stepina O.S., Dikusar E.A., Shiroky V.L. Polymerization of styrene initiated by acetylene peroxides containing ferrocene. // Book of abstracts of World polymer congress IUPAC MACRO 2000 38th macromolecular IUPAC symposium. 9-14 July 2000. Warsaw, Poland, 2000. Vol. 1. P. 259.
23. Shirokii V.L., Dikusar E.A., Bazhanov A.V., Ryabtsev A.N., Valendo A.Y. Ferrocene-containing acetylenic alcohols and peroxy-alcohols. // Book of abstracts XIVth FECHM conference on organometallic chemistry. September 2-7, 2001. Gdansk, Poland, 2001. P. 71.
24. Широкий В.Л., Книжников В.А., Бажанов А.В., Дикусар Е.А., Никишкин Н.И., Рябцев А.Н., Майер Н.А. Электрохимический синтез карборансодержащих производных железа и кобальта. // Материалы конференции III Всероссийской конференции по химии кластеров «Полиядерные системы и активация CO₂». 20-25 августа 2001. Казань-Чебоксары, 2001. С. 47.
25. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольховик В.К., Матвеев Ю.В. Пероксидные производные замещенных бифенилов. // Тезисы XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 24-26 июня 2003 г. Москва, 2003. С. 35-36.
26. Ювченко А.П., Прокопчук Н.Р., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Мойсейчук К.Л. О термической устойчивости пероксиалкинов. // Тезисы XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 24-26 июня 2003 г. Москва, 2003. С. 117-118.
27. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. Пероксиацетилениды ртути, серебра и лития – ключевые реагенты в новой стратегии синтеза диалкилпероксидов. // Пленарные доклады «Достижения и перспективы химической науки». XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 21-26 сентября 2003 г. Казань, 2003. Т. 2. С. 449.
28. Скаковский Е.Д., Тychинская Л.Ю., Мурашко В.Л., Шиманович П.И., Дикусар Е.А., Широкий О.В., Рыков С.В., Широкова Е.К. Фотолиз растворов фенилацетата. // Сборник тезисов докладов и сообщений на X Всероссийской конференции Структура и динамика молекулярных систем. 30 июня – 4 июля 2003 г. Казань – Москва – Йошкар-Ола – Уфа, 2003. С. 274.

29. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Дикусар Е.А., Рыков С.В. Влияние кислорода на термоллиз растворов диацильных пероксидов. // Сборник тезисов докладов и сообщений на XII Всероссийской конференции Структура и динамика молекулярных систем. 27 июня - 2 июля 2005 г. Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва, 2005. С. 194.
30. Скاتهцкий В.В., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Синтез 4-(10,10-диметил-8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[С]акридин-7-ил)-2-метокси(этокси)-фениловых эфиров, обладающих бактерицидной активностью. // Новые лекарственные средства: успехи и перспективы. Уфа: Гилем, 2005. С. 61-62.
31. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П. Ванилин и ванилаль в синтезе душистых и биологически активных соединений. // 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.
32. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. Поляризация ядер при фотолизе растворов замещенных фенолов. // Сборник тезисов докладов и сообщений на XIII Всероссийской конференции Структура и динамика молекулярных систем. 25 июня - 1 июля 2006 г. Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола, 2006. С. 219.
33. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Душистые вещества и биологически активные соединения на основе ванилина и ванилала. // IV Всероссийская научная конференция Химия и технология растительных веществ. 25-30 июня 2006 г. Сыктывкар, 2006. С. 65.
34. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петкевич С.К., Ювченко А.П. Модификация природных соединений хлорорганическими и карборанкарбоновыми кислотами. // IV Всероссийская научная конференция Химия и технология растительных веществ. 25-30 июня 2006 г. Сыктывкар, 2006. С. 66.
35. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Бей М.П., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А. Сложные эфиры терпеновых спиртов, стероидов, растительных фенолов, оксимов природных соединений *o*- и *m*-карборанкарбоновых кислот. // II Международная конференция Химия, структура и функция биомолекул. 3-5 октября 2006 г. Минск, 2006. PR-44.

36. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. Синтез и свойства солей лупинина. // Узбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожига келажаги. («Развитие и перспективы химии природных соединений»). Юбилейная конференция, посвященная 60-летию образования кафедры химии природных соединений Узбекского национального университета. Материалы конференции. 27-28 апреля 2007 г. Ташкент, 2007. С. 107-108.
37. Азарко В.А., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Тонкопленочные материалы на основе ароматических азометинов. // Международная научно-техническая конференция Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2007). Тезисы докладов. 16-19 июля 2007 г. Гомель: ИММС НАН Б, 2007. С. 102-103.
38. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. Деборирование С-замещенных производных 1,2-дикарба-*клозо*-додекарборанов и донорный эффект заместителей. // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 4-7 сентября 2007 г., г. Одесса: Тезисы докладов. – Киев: Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2007. С. 589.
39. Рудаков Д.А., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Широкий В.Л. Донорные эффекты углеводородных заместителей при атоме углерода в трехмерной ароматической системе [7,8- $C_2B_9H_{12}$]. // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (23-28 сентября 2007 г.): В 5 т.; Т. 1. – М.: Граница, 2007. С. 408.
40. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П. Ароматические азометины на основе производных ванилина и ванилала: синтез, свойства и применение. // 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.
41. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г. Синтез 3-алкокси-4-(*м*-карборан-*С*-метаноилокси)фенилметил(алкил, циклоалкил, арил) аминов. // 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.
42. Dikuser E.A., Kozlov N.G., Tlegenov R.T., Yuvchenko A.P., Shabunya P.S. Salts of Lupinine with Carboxylic and Sulphonic Acids. // The 1st International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova “Achievements and Perspectives of

Modern Chemistry”. Abstracts of Communications. October 1-3, 2007. Chisinau, Moldova. PP 069. P. 120.

43. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ковганко Н.В., Тлегенов Р.Т. Аминовые соли 1,1¹-ферроцендикарбоновой кислоты и ряда гетероциклических азотсодержащих соединений. // Программа II Международной научной конференции «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений». 10-13 октября 2007. Алматы, Казахстан. С. 198.

44. Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Однобурцев Б.А. Синтез *бис*[4-(11-оксо-7,8,9,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-метоксифенил]сукцинатов из компонентов растительного происхождения. // 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.

45. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Рудаков Д.А., Ювченко А.П. Синтез сложных эфиров и азометинов *м*-С-карборанового ряда, содержащих фрагменты растительных веществ. // 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.

46. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Кадуцкий А.П., Щуровская А.В., Ювченко А.П., Бей М.П. Биядерные *м*-С-карборансодержащие азометины и амины на основе ванилина и ванилала. // Химия, структура и функция биомолекул. Материалы III Международной конференции, г. Минск, 1-3 октября 2008 г. / Институт биоорганической химии НАН Беларуси. – Минск: Право и экономика, 2008. С. 92-93.

47. Золотарь Р.М., Быховец А.И., Лахвич Ф.А., Гончарук В.М., Чернявская А.В., Зотова Г.С., Шуляк В.Н., Юшкевич А.В., Поткин В.И., Петкевич С.К., Зубенко Ю.С., Нечай Н.И., Дикусар Е.А., Кабердин Р.В., Кадыров М.А., Шашко К.Г., Кравченко В.М., Пиллюк Я.Э., Радовня В.А., Бруй И.Г. Эффективность препаративных форм синтетических приретроидов и неоникотиноидов в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур. // Химия, структура и функция биомолекул. Материалы III Международной конференции, г. Минск, 1-3 октября 2008 г. / Институт биоорганической химии НАН Беларуси. – Минск: Право и экономика, 2008. С. 104-105.

48. Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. Аминовые соли *N*-алкилимидамалеопимаровых кислот. // Сборник тезисов конференции «Актуальные проблемы химии природных соединений». Академия

наук республики Узбекистан. Институт химии растительных веществ им. академика С.Ю.Юнусова. 18-19 марта 2009 г. Ташкент, Узбекистан, 2009. С. 66.

49. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Выглазов О.Г. Сложные эфиры оксимов природных альдегидов и кетонов. // Сборник тезисов конференции «Актуальные проблемы химии природных соединений». Академия наук республики Узбекистан. Институт химии растительных веществ им. академика С.Ю.Юнусова. 18-19 марта 2009 г. Ташкент, Узбекистан, 2009. С. 67.

50. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Нагиева Ш.Ф., Мамедова А.А., Бей М.П., Ювченко А.П. Растительные альдегидофенолы в функционализации пиррола, изотиазола и карборанов. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции, 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.

51. Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. Аминовые и трифенилфосфиновые соли 3- и 4-азометинбензойных и N-алкилимидомалеопимаровых кислот. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции, 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.

52. Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Поткин В.И., Широкий В.Л., Петкевич В.Л., Ювченко А.П., Желдакова Р.А. Синтез и фунгицидная активность сложных эфиров диоксима 1,1¹-диацетилферроцена. // 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. 33-34.

53. Рудаков Д.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Бей М.П., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Желдакова Р.А. Синтез и фунгицидная активность производных карборанов. // 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.

54. Азарко В.А., Дикусар А.Е., Агабеков В.Е., Поткин В.И., Махнач С.А. Влияние химической структуры ароматических азометинов на спектральные и фотолитографические свойства их ТВН-пленок. // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-

2009)». Тезисы докладов. 22-25 июня 2009 г. Гомель: ИММС НАН Б, 2009. С. 16-17.

55. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Поткин В.И., Агабеков В.Е. Синтез и свойства функционально замещенных пероксиалкинов. // Всероссийск. научн. конф. «Хим. кинетика окислит. процессов. Окисление и антиокислит. стабил.». XII Всероссийск. научн. конф. по хим. орг. и элементоорг. пероксидов «Пероксиды-2009». Тезисы докладов. 6-10 июля 2009 г. Уфа: РИЦ Баш ГУ, 2009. С. 88-89.

56. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Бей М.П. Синтез ениновых и замещенных алкиновых пероксидов на основе алифатических и циклоалифатических пероксиспиртов. // Всероссийск. научн. конф. «Хим. кинетика окислит. процессов. Окисление и антиокислит. стабил.». XII Всероссийск. научн. конф. по хим. орг. и элементоорг. пероксидов «Пероксиды-2009». Тезисы докладов. 6-10 июля 2009 г. Уфа: РИЦ Баш ГУ, 2009. С. 160-161.

57. Бей М.П., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Зеленковский В.М. Адамантановые и карборановые аналоги фуллереновых нанокластеров. // XI International Conference «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов ICHMS'2009». Тезисы докладов. / Editors: D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, T.N. Veziroglu, V.V. Skorokhod. 25-31 августа 2009 г. Yalta, Crimea, Ukraine. Kiev: ANEU, 2009. С. 384-387.

58. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Юдин А.А. Квантово-химические расчеты производных фуллереновых нанокластеров, содержащих супрамолекулярные объекты. // 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.

59. Kozlov N.G., Dikuser E.A., Potkin V.I., Yuvchenko A.P. Synthesis of Hexahydrobenzo[*a*]akridine Ethers of *m*-Carborane-*C*-carboxylic Acid. // 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.

60. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегинов Р.Т. Производные ванилина и ваниляля. // VII Международный симпозиум по фенольным соединениям: фундаментальные и прикладные аспекты. Материалы докладов. 19-23 октября 2009 г. М.: Ин-т физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, 2009. С. 82-83.

61. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Юдин А.А. Квантово-химические расчеты производных фуллереновых нанокластеров, содержащих супрамолекулярные объекты. // Международная научн. конф. «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур (ФММН'2009)». Сб. научн. трудов. 21-23 октября 2009 г., Харьков, Украина. Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины, 2009. С. 334-337.
62. Дикусар Е.А., Выглазов О.Г., Чуйко В.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д., Широкий В.Л., Лашицкая Е.В. Новые ароматизаторы, душистые вещества и отдушки на основе продуктов лесохимии. // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов и перспективы их развития. Материалы Междунар. научн.-техн. конф. в 2 ч. Минск, 25-27 ноября 2009 г. Мн.: БГТУ, 2009. Ч. 2. С. 203-206.
63. Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И. Функционально замещенные азометины на основе 3- и 4-аминофенилен-N-имидов малеопимаровой кислоты. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Материалы XXII Международной научно-технической конференции «Реактив-2009». Уфа, 23-25 ноября 2009 г. Уфа: Реактив, 2009. С. 17-18.
64. Рудаков Д.А., Курман П.В., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д. Синтез иодпроизводных *m*- и *n*-карборанов, и *m*-карборанкарбоновых кислот. // 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. 26.
65. Дикусар Е.А., Юдин А.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А. Квантово-химическое исследование металлосодержащих производных фуллеренов. // 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.
66. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Гаджилы Р.А., Тлегенов Р.Т., Ювченко А.П., Желдакова Р.А. Синтез и фунгицидная активность аминовых солей глицирризиновой кислоты. // Сб. тезисов конференции «Актуальные проблемы химии природных соединений». 12-13 октября 2010 г. Ташкент, 2010. С. 59.

67. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Солдатов А.Г., Пушкарчук А.Л., Пушкарчук В.А. Металлосодержащие производные фуллеренов и карборанов. // Первая международная конференция «Междисциплинарные исследования и технологии будущего», IDRFT'2011. Сборн. тез. и прогр. 16-18 мая 2011 г. Минск, Беларусь. С. 41-42.
68. Поткин В.И., Зубенко Ю.С., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Клецков А.В., Золотарь Р.М., Чепик О.П. Синтез новых потенцирующих агентов инсектицидов и фунгицидов. // 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.
69. Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д. Синтез биологически активных производных ванилина, содержащих изоксазольный гетероцикл. // 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.
70. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Функционально-замещенные производные ванилина. // 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.
71. Dikusar E.A. Functional substituted vanillin and vanillal derivatives. // 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.
72. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А. Металлосодержащие производные фуллеренов, нанотрубок, карборанов, графена и графеноподобных нанокластеров. // Матер. за 7-а Международн. научн. практич. конф. «Найновите постижения на европейската наука», 17-25-ти юни 2011 г. Т. 35. Химия и химически технологии. София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2011. С. 7-9.
73. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И. Квантово-химическое моделирование цвиттер-ионов эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов $1,2-(\text{NH}_3)@\text{C}_{180}(\text{HR})$, $1,2-(\text{NH}_3)@\text{C}_{240}(\text{HR})$ и $1,2-(\text{NH}_3)@\text{C}_{540}(\text{HR})$. // Modern problem of physical chemistry: V International

Conference. Conference proceedings. Donetsk, Ukraine 5-8, September, 2011. / O.M. Shendryk (Editor-in-chief). – Donetsk, 2011. P. 239-240.

74. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. Функционально-замещенные производные ванилина. // 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.

75. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Зубенко Ю.С., Клецков А.В., Золотарь Р.М., Чепик О.П. Синтез 1,3-диоксоланов – производных замещенных бензальдегидов ванилинового ряда. // 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.

76. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д. Изоксазолсодержащие 1*H*-бензимидазолы – производные замещенных бензальдегидов ванилинового ряда. // 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.

77. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Ювченко А.П., Бей М.П., Азарко В.А., Тлегенов Р.Т. Продукты тонкого органического синтеза на основе лигнина. // 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.

78. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Ювченко А.П., Тлегенов Р.Т. Продукты органического синтеза на основе лигнина – отхода целлюлозно-бумажной промышленности. // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы докл. Международн. научно-технич. конф. Минск, 26-27 октября 2011 г. Минск: БГТУ, 2011. С. 31-35.

79. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Желдакова Р.А., Гаджилы Р.А., Тлегенов Р.Т. Синтез и фунгицидная активность аминовых солей глицирризиновой кислоты. // Сборник материалов конференции «Radostim 2011». Фитогормоны, 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.

80. Золотарь Р.М., Быховец А.И., Чепик О.П., Поткин В.И., Зубенко Ю.С., Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Клецков А.В. Синтез и оценка потенцирующего действия производных изотиазола в композициях с инсектицидами. // 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.

81. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Поткин В.И., Стёпин С.Г. Синтез сложных эфиров оксима ацетофенона. // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности: материалы международной научной конференции. Витебск, 15-16 ноября 2011 г. В 2 ч. Ч. 2. Витебск: УО «ВГТУ», 2011. С. 216-218.

82. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Стёпин С.Г. Синтез сложных эфиров оксима 4-гептанона. // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности: материалы международной научной конференции. Витебск, 15-16 ноября 2011 г. В 2 ч. Ч. 2. Витебск: УО «ВГТУ», 2011. С. 219-221.

83. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Петкевич С.К. Хиральные производные *L*-валина, *L*-лейцина, *L*-изолейцина и *L*- α -фенилаланина. // Materiały VII Międzynarodowej Naukowo-Praktycznej Konferencji «Perspektywiczne opracowania są Nauką i techniką – 2011». 07-15 Listopada 2011 roku. Vol. 49. Chemia i chemiczne technologie. Przemysł, Polsce: Nauka i studia, 2011. С. 25-27.

84. Клецков А.В., Петкевич С.К., Зубенко Ю.С., Дикусар Е.А. Синтез 5-аминозамещенных фенил-(4-хлоризотиазолил)кетонов. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXV Юбилейной Международной научно-технической конференции «Реактив-2011». г. Уфа, 6-8 декабря 2011 г. Уфа: Издательство «Реактив», 2011. С. 13-15.

85. Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Поткин В.И. Синтез изоксазолсодержащих 1*H*-бензимидазолов. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXV Юбилейной Международной научно-технической конференции «Реактив-2011». г. Уфа, 6-8 декабря 2011 г. Уфа: Издательство «Реактив», 2011. С. 24-25.

86. Лосев В.О., Ювченко А.П., Бей М.П., Поткин В.И., Петкевич С.К., Дикусар Е.А. Синтез биологически активных производных малеопимаровой кислоты с изоксазольными фрагментами. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXV Юбилейной Международной научно-технической конференции «Реактив-2011». г. Уфа, 6-8 декабря 2011 г. Уфа: Издательство «Реактив», 2011. С. 93.

87. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Степин С.Г., Тлегенов Р.Т. (E)-4-Этоксифенилиминометиларилы и их гидрохлориды. // Материали за 8-а международна научна практична кнф. «Настоящи изследования 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.
88. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Петкевич С.К., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А. Сложные эфиры изоксазол- и изотиазолкарбоновых кислот и оксимов изатина, изоксазол- и ферроценсодержащих кетонов и карборановых спиртов. // Материали за 8-а международна научна практична кнф. «Настоящи изследования 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. 33-35.
89. Дикусар Е.А., Поткин В.И. (E)-2-метокси-6-(R-имино)метилфенолы и 2-метокси-6-(R-амино)метилфенолы. // Материали за 8-а международна научна практична кнф. «Настоящи изследования 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.
90. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Пушкарчук А.Л. Квантово-химическое моделирование строения производных карборанов и эндоэдрических бакминстерфуллеренов. // Тез. докл. VIII Междунар. научно-практич. конф. «Нанотехнологии – производству – 2012». 4-6 апреля 2012 г., г. Фрязино. Фрязино, 2012. С. 49-50.
91. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Степин С.Г., Тлегенов Р.Т. Длинноцепные азометины – производные бензальдегидов ванилинового ряда. // Теоретические и прикладные проблемы науки и образования в 21 веке: сб. научн. трудов по материалам Международной заочной научно-практич. конф. 31 января 2012 г. В 10 частях. Ч. 1. Мин. образования и науки Рос. Федерации. Тамбов: Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество», 2012. С. 40-41.
92. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Золотарь Р.М. Синтез 1,3-диоксоланов на основе сложных эфиров ванилина и ванилаля с использованием сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора. // Тез. докл. «IV Всероссийской конференции по химической технологии (ХТ'12)». 18-23 марта 2012 г., г. Москва. Т. 3. Под ред. Заходяевой Ю.А., В.В. Беловой. М., 2012. С. 341-343.

93. Dikusar E., Potkin V., Zelenkovskii V., Pushkarchuk A., Khrutchinsky A., Kuten S., Kilin S. Quantum Chemical Simulation of The Structure of The Endohedral Buckminsterfullerene Derivatives. // Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics (FANEM'12). 25th anniversary of the Research Institute for Nuclear Problems BSU. Conference Proceedings. May 22-25, 2012. Minsk, Belarus: Belarussian State University, 2012. P. 15.
94. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Шункевич А.А., Поликарпов А.П., Ювченко А.П. 2-Арил-1,3-диоксоланы и 2-арил-1,3-диоксаны на основе производных бензальдегидов ванилинового ряда. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы V Всероссийской конф. с междунар. участием. 24-26 апреля 2012 г., г. Барнаул / Под ред. Базарновой Н.Г., Маркина В.И. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. С. 139-140.
95. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Жуковская Н.А., Стёпин С.Г., Тлегинов Р.Т. Метилловые эфиры (*E*, 2*S*, 3*S*)-2-арилиденамино-3-метилвалериановых кислот на основе производных бензальдегидов ванилинового ряда. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы V Всероссийской конф. с междунар. участием. 24-26 апреля 2012 г., г. Барнаул / Под ред. Базарновой Н.Г., Маркина В.И. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. С. 141-143.
96. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л., Солдатов А.Г., Щуровская А.В. Фуллереновые медицинские нанороботы: тенденции и перспективы. // Биотехнология. Взгляд в будущее. Сб. трудов междунар. Интернет-конференции. Казань, 17-19 апреля 2012 г. / Отв. ред. Изотова Е.Д. Казань: Изд-во «Казанский университет», 2012. С. 72-73.
97. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л., Рудаков Д.А., Килин С.Я., Солдатов А.Г., Холопцев А.В., Батраков Г.Ф. Эндоэдрические радон-222 содержащие производные бакминстерфуллеренов C₆₀ и C₈₀ в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований. // Materiały VIII Międzynarodowej Naukowi-Praktycznej Konferencji «Wschodnie partnerstwo – 2012». 07-15 września 2012 roku. Vol. 9. Medycyna. Nauk biologicznych. Chemia i chemiczne technologie. Przemysł, Polska: Nauka i studia, 2012. С. 58-62.
98. Холопцев А.В., Дикусар Е.А. Оценка роли некомических факторов изменчивости концентраций космогенных радионуклидов Be⁷ и C¹⁴ в приземном слое атмосферы над территориями Беларуси и Антарктиды. // Materiały VIII Międzynarodowej Naukowi-Praktycznej Konferencji «Wschodnie partnerstwo – 2012».

07-15 września 2012 roku. Vol. 10. Ekologia. Geografia I geologia. Budownictwo I architektura. Przemysł, Polska: Nauka i studia, 2012. С. 20-30.

99. Левковская Г.Г., Рудякова Е.В., Самульцев Д.О., Поткин В.И., Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д. Функционально замещенные имидазолы, пиразолы и тиазолы из 2-хлорвинил(α,α -дихлоралкил)- и 1,2-дихлорвинил(α -галогеналкил)кетонов. // Тез. докл. XXVI Междунар. научно-технич. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ-2012)». Минск, 2-4 октября 2012 г. Минск, 2012. С. 15.

100. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Клецков А.В., Козлов Н.Г., Золотарь Р.М., Чепик О.П., Ювченко А.П. Синтез и биологическая активность функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда. // Тез. докл. XXVI Междунар. научно-технич. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ-2012)». Минск, 2-4 октября 2012 г. Минск, 2012. С. 86.

101. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Ювченко А.П., Лосев В.О., Бей М.П. Бензальдегиды ванилинового ряда в качестве линкеров для получения биоконъюгатов на основе малеопимаровой кислоты и фармакофорных аминов. // VIII Международный симпозиум. «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты». Материалы докладов. 2-5 октября 2012 г. М.: Ин-т физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, 2012. С. 55-58.

102. Dikusar E.A., Potkin V.I., Kozlov N.G., Polikarpov A.P., Shunkevich A.A. Catalytic synthesis of functional substituted 2,2-arylmethylene-bis-(3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enones) and 3,3,6,6-tetramethyl-9-aryl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1*H*-xanthene-1,8(2*H*)-diones. // Book of Abstracts of International Conf. "Catalysis in Organic Synthesis (ICCOS-2012)". September 15-20, 2012. Moscow, Russia. Moscow, 1012. P. 156.

103. Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Рудаков Д.А., Клецков А.В., Пушкарчук А.Л., Солдатов А.Г. Производные карборанов в качестве агентов БНЗ-терапии. // Химия, структура и функции биомолекул. IV Международная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика А.А. Ахрема. Минск, 17-19 октября 2012 г. Минск, 2012. С. 99.

104. Клецков А.В., Поткин В.И., Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Бумагин Н.А., Веселов И.С., Денисов А.А., Пашкевич С.Г., Золотарь Р.М., Чепик О.П. Функционально замещенные изотиазолы и изоксазолы в синтезе биологически активных соединений. // Химия, структура и функции биомолекул. IV

Международная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика А.А. Ахрема. Минск, 17-19 октября 2012 г. Минск, 2012. С. 178.

105. Поткин В.И., Клецков А.В., Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Дон В.Л., Левковская Г.Г., Никитин А.Я., Золотарь Р.М., Чепик О.П. Фторсодержащие амиды 4,5-дилоризотиазол- и 5-(*p*-толил)изоксазолкарбоновых кислот – перспективные синергисты инсектицидов. // 9-я Всероссийская конференция «Химия Фтора (F-2012)», посвященная 100-летию со дня рождения академика Фокина А.В. Программа, тезисы докладов. Россия, Москва, 22-26 октября 2012 г. М., 2012. Р-27.

106. Дикусар Е.А., Холопцев А.В. Некосмические факторы изменчивости концентраций космогенных радионуклидов в приземном слое земной атмосферы (на примере Be^7). // Перспективы развития науки и образования: сб. науч. тр. по материалам Междунар. науч.-практ. конф. 28 сентября 2012 г. В 14 частях. Ч. 1. М-во обр. и науки РФ. Тамбов: Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество», 2012. С. 91-99.

107. Казбанов В.В., Емельянова А.А., Денисов А.А., Пашкевич С.Г., Калюнов В.Н., Солдатов А.Г., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л. Особенности нейротропной активности *in vitro* смеси моно-, ди- и три-гидроксифулленов и фуллерена C_{60} . // Матер. научн. трудов Межд. Конф. «Фундаментальные науки и современный мир». 25-26 октября 2012 г. / Ред. Залуцкий И.В. // Минск: «Экономпресс», 2012. С. 131-134.

108. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Рудаков Д.А., Кутень С.А. Холестериновые эфиры карборанкарбоновых кислот в качестве агентов бор-нейтронозахватной терапии опухолевых заболеваний – синтез и квантово-химическое моделирование. // Сб. трудов I Международной Интернет-конф.: На стыке наук. Физико-химическая серия. Казань, 24-25 января 2013 г. Казань: Из-во «Казанский ун-т», 2013. С. 81-82.

109. Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Кутень С.А. Квантово-химическое моделирование агентов бор-нейтронозахватной терапии – холестеринных эфиров карборанкарбоновых кислот. // Materiály IX mezinárodní vědecko-praktická konference «Moderní vymoženosti vědy - 2013». Díl 65. Chemie a chemická technologie. 27. ledna – 05. února 2013 roku. Praha: Publishing House «Education and Science» s.r.o., 2013. S. 43-47.

- 110.** Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Солдатов А.Г. Квантово-химическое проектирование радионуклидных карборановых и бакминстерфуллереновых нанокластерных агентов для диагностики и терапии онкологических заболеваний. // Тез. докл. XI Междунар. научно-практич. конф. «Нанотехнологии – производству». 10-12 апреля 2013 г., г. Фрязино. Фрязино, 2013. С. 11-12.
- 111.** Петкевич С.К., Клецков А.В., Дикусар Е.А., Пашеквич С.Г., Гуринович Т.А., Казбанов В.В., Денисов А.А., Золотарь Р.М., Чепик О.П., Поткин В.И. Синтез биологически активных функционально замещенных изоксазолов и изотиазолов. // Материалы Международной междисциплинарной научной конференции «Биологически активные вещества и материалы: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения», 27 мая – 1 июня 2013 г., Новый Свет, Украина. – Киев: Издатель В.С. Мартынюк, 2013. Т. 1. С. 101-102.
- 112.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л., Рудаков Д.А., Солдатов А.Г. Использование структурных фрагментов природных соединений для целенаправленного создания биологически активных препаратов. // Тез. докл. IX Всероссийской конференции «Химия и медицина» с молодежной научной школой по органической химии. 4-8 июня 2013 г. Уфа-Абзаково: ИОХ УНЦ РАН, 2013. С. 170.
- 113.** Рудаков Д.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Клецков А.В., Курман П.В. Окислительное иодирование производных *орто*- и *мета*-карборанов. // Тез. докл. Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2013». 17-21 июня 2013 г. СПб., 2013. С. 244.
- 114.** Dikusar E.A., Pushkarchuk A.L., Zelenkovski V.M., Potkin V.I., Rudakov D.A., Kuten S.A., Soldatov A.G. Fullerene nano-cluster as agents for diagnostics and therapy of oncological diseases. // Book of Abstracts 5th International Symposium “Methods and Applications of Computational Chemistry”. Kharkiv, Ukraine, 1-5 July 2013. Kharkiv, 2013. P. 99.
- 115.** Кишкентаева А.С., Ивасенко С.А., Атажанова Г.А., Адекенов С.М., Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Клецков А.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Сложные эфиры природного лактона гроссгемина. // Актуальні питання біології, медицини та фармакології: Матеріали науково-практичної конференції з міжнародною участю. 26-27 вересня 2013 року, Дніпропетровськ. Харків: «Екограф», 2013. С. 148-149.
- 116.** Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Стёпин С.Г. Водорастворимые литиевые, натриевые, калиевые и цезиевые соли (E)-2-(бензилиденамино)-2-

(алкил-, аралкил-)уксусных кислот. // Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов VIII Всероссийской научной конференции. Калининград, 7-10 октября 2013. Сыктывкар-Калининград, 2013. С. 72.

117. Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Клецков А.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Кишкентаева А.С., Ивасенко С.А., Атажанова Г.А., Адекенев С.М. Сложные эфиры гроссегмина с фармакофорными гетероциклическими карбоновыми кислотами. // Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов VIII Всероссийской научной конференции. Калининград, 7-10 октября 2013. Сыктывкар-Калининград, 2013. С. 73.

118. Клецков А.В., Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рязанцев О.Г., Кишкентаева А.С., Атажанова Г.А., Адекенев С.М. Синтез и анализ зависимости биологической активности изоксазольных и изотиазольных производных некоторых растительных спиртов и фенолов от строения и запаха исходных соединений. // IX Міжнародна науково-практична конференція daRostim 2013 «Фітогормони, гумінові речовини та інші біологічно активні сполуки для сільського господарства, здоров'я людини і охорони навколишнього середовища»: Матеріали доповідей. 7-10 October 2013. / Відп. ред. В. Новіков. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2013. С. 57-58.

119. Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Степин С.Г. Квантово-химическое моделирование холестеринных эфиров карборанкарбоновых кислот. // Материалы докладов 46 Республиканской научно-технической конференции преподавателей и студентов. Витебск: УО «ВГТУ», 2013. С. 207-208.

120. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Клецков А.В. Синтез и анализ корреляционной зависимости биологической активности изоксазольных и изотиазольных производных природных альдегидофенолов от запаха исходных соединений. // Сб. тезисов международной научной конф. «Актуальные проблемы развития биоорганической химии». 15-16 ноября 2013 г. Ташкент, Узбекистан. Ташкент, 2013. С. 34-35.

121. Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Стёпин С.Г. Простые и сложные эфиры – от душистых веществ и биологически активных соединений до применения в медицинских нанотехнологиях. // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности: материалы докладов международной научно-технической конференции. Витебск, 27-28 ноября 2013. Витебск 2013. С. 362-363.

- 122.** Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Петкевич С.К., Стёпин С.Г. Фармакофорные соли органических кислот: синтез, технология и биологическая активность. // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности: материалы докладов международной научно-технической конференции. Витебск, 27-28 ноября 2013. Витебск 2013. С. 364-365.
- 123.** Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Поткин В.И., Стёпин С.Г. Технология получения производных стрептоцида (*E*-азометинов). // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности: материалы докладов международной научно-технической конференции. Витебск, 27-28 ноября 2013. Витебск 2013. С. 366-368.
- 124.** Dikuser E.A., Potkin V.I., Petkevich S.K., Kletskov A.V., Kozlov N.G., Riazantsev O.G., Kishkentaeva A.S., Atazhanova G.A., Adekenov S.M. The analysis of correlation between biological activity of isoxazole and isothiazole derivatives and odor of initial substances. // Abstracts of Xth International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. November 21-23, 2013. Tashkent-Bukhara Republic of Uzbekistan, 2013. P. 357.
- 125.** Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Ювченко А.П., Стёпин С.Г. Функционально замещенные производные ацетилена. // Матер. Всероссийской конф. с междунар. участием «Современные достижения химии непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов», посвященной научному наследию М.Г. Кучерова. СПб., 26-28 марта 2014 г. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2014. С. 61.
- 126.** Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Адехенов С.М., Атажанова Г.А., Жуковская Н.А., Кишкентаева А.С., Клецков А.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Рязанцев О.Г. Синтез 5-арилизоксазол- и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилатов природных спиртов, фенолов и их синтетических аналогов. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы VI Всероссийской конференции. 22-24 апреля 2014 г. / Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. С. 129-130.

Научно-популярные статьи

1. Дикусар Е.А. Фуллереновые кластеры: от медицины до нанокomпьютеров. // Веды. № 2 (2262). 11.01.2010. С. 6.
2. Дикусар Е.А. Химический акцент ароматов. // Веды. № 4 (2264). 25.01.2010. С. 5.

3. Дикусар Е.А. Итоги работы – в монографиях. // Веды. № 15 (2275). 14.04.2010. С. 3.
4. Дикусар Е.А. Органические пероксиды: история и современность. // Веды. № 20 (2280). 17.05.2010. С. 6.
5. Дикусар Е.А. Бор-нейтронозахватная терапия опухолевых заболеваний. // Веды. № 22 (2282). 31.05.2010. С. 7.
6. Дикусар Е.А. Привычный и таинственный ванилин. // Веды. № 31 (2291). 02.08.2010. С. 7.
7. Дикусар Е.А. Квантово-химическое моделирование нанообъектов. // Веды. № 32 (2292). 09.08.2010. С. 7.
8. Дикусар Е.А. Квантово-химическая генерация ароматов. // Веды. № 36 (2296). 06.09.2010. С. 7.
9. Дикусар Е.А. Лекарство из антивещества. // Веды. № 45 (2305). 08.11.2010. С. 8.
10. Рудаков Д.А., Дикусар Е.А. Горизонты возможностей изотопа бор-10. // Веды. № 50 (2310). 13.12.2010. С. 7.
11. Дикусар Е.А. Медицинские нанороботы: тенденции и перспективы. // Веды. № 4 (2316). 24.01.2011. С. 8.
12. Рудаков Д.А., Дикусар Е.А. Металлокарбораны на страже экологии. // Веды. № 23 (2335). 06.06.2011. С. 6.
13. Дикусар Е.А. Пестициды позаботятся об урожае. // Веды. № 27 (2339). 04.07.2011. С. 6.
14. Дикусар Е.А. Среднеазиатский вектор «зеленой» химии. // Веды. № 6 (2370). 06.02.2012. С. 6.
15. Дикусар Е.А. Расширить географию публикаций. // Веды. № 22 (2386). 28.05.2012. С. 2.
16. Дикусар Е.А. Особенности нейтрон-захватной терапии. // Веды. № 37 (2401). 10.09.2012. С. 7.
17. Дикусар Е.А., Петкевич С.К. Исследователь, профессор, наставник. // Веды. № 30 (2446). 22.07.2013. С. 7.

Авторские свидетельства СССР

1. Егоренков Н.И., Ольдекоп Ю.А., Мойсейчук К.Л., Кузавков А.И., Ювченко А.П., Дикусар Е.А. Способ соединения пленки из полиолефина с металлическим изделием. А. с. СССР № 1234408. 1986 г. // Бюл. № 20. 30.05.1986 г.

2. Ольдекоп Ю.А., Егоренков Н.И., Мойсейчук К.Л., Кузавков А.И., Ювченко А.П., Капшай М.Н., Дикусар Е.А. Адгезионноактивная полимерная композиция. А. с. СССР № 1423572. 1988 г. // Бюл. № 34. 15.09.1988 г.
3. Агабеков В.Е., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П., Азарко В.А., Гудименко Ю.И., Дикусар Е.А., Шарендо А.И., Точицкий Э.И. Светочувствительное соединение в вакуумных фотолитографических процессах. А. с. СССР № 1475368. 1988 г.
4. Егоренков Н.И., Ольдекоп Ю.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П., Кузавков А.И., Дикусар Е.А., Капшай М.Н. Способ соединения пленки из полиолефина с изделием из алюминия или никеля. А. с. СССР № 1502400. 1989 г. // Бюл. № 31. 23.08.1989 г.
5. Песецкий С.С., Кузавков А.И., Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Авчук С.В., Мойсейчук К.Л., Болотова Г.В. Способ получения металлополимерного изделия. А. с. СССР № 1769972. 1992 г. // Бюл. № 39. 23.10.1992 г.

Список библиографических 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.
- Электрохимия. (Россия). ISSN 0424-8570.
- Известия Академии наук. Серия химич. (Россия). ISSN 0002-3353.
- Вестн. ТвГУ. Серия «Физика». – Вестник Тверского Государственного Университета. ISSN 1995-0128.
- Теорет. и эксперим. химия. (Украина). ISSN 0497-2627.
- ХПС. – Химия природных соединений. (Узбекистан). ISSN 0023-1150.
- Фармацевтический бюллетень. – Научно-практический журнал. (Казахстан). ISSN 2224-0225.
- Весці НАН Б. Сер. хім. навук. (Беларусь). ISSN 0002-3590.
- Вестник фонда фундаментальных исследований. (Беларусь). ISSN 1818-9830.
- Вестн. Витебск. Госуд. Технол. Универс. – Вестник Витебского государственного технологического университета. (Беларусь). ISSN 2079-7958.
- Доклады НАН Беларуси. (Беларусь). ISSN 000-354X.

Веды. (Беларусь). ISSN 1819-1444.

Химресурс. (Беларусь). ISSN 2219-7524.

Nonlinear Phenomena in Complex Systems. (Беларусь). ISSN 1561-4085.

Вестник фармации. (Беларусь). ISSN 2074-9457.

Медицинские новости. (Беларусь). ISSN 2076-4812.

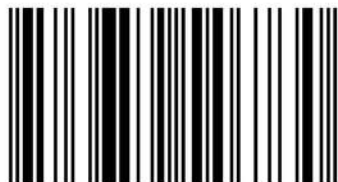
Труды БГТУ. Хмия, технология органических веществ и биотехнология.
(Беларусь). ISSN 1683-0377.

Изучены линкерные технологии применения эфирных и сложнэфирных химических связей для получения душистых веществ и биологически активных соединений. Исследована корреляционная зависимость биологической активности химических соединений от интенсивности запаха их синтетических предшественников (прекурсоров). Этерификацией ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот, содержащих в своем составе карборановые, гетероциклические, галоидорганические, пероксидные группы и фрагменты природных соединений – спиртов, фенолов, алкоксифенолов и оксимов карбонильных соединений, также содержащих ацетиленовые, карборановые, ферроценовые, изоксазольные и изотиазольные, пероксидные и другие фармакофорные фрагменты или заместители, были получены соответствующие простые и сложные эфиры. Авторы использовали собственные экспериментальные данные, полученные и частично опубликованные за период 2002-2014 гг. Монография предназначена химикам-синтетикам, биохимикам, студентам, аспирантам и преподавателям учебных заведений химического, биологического и медицинского профиля, парфюмерам и фармацевтам. Монография содержит 65 таблиц, 64 рисунка и 516 библиографических ссылок.



Евгений Анатольевич Дикусар

Евгений Анатольевич Дикусар, к.х.н., родился 22 января 1958 г. в городе Ялта Крымской области. Проживает в Беларуси и работает старшим научным сотрудником Лаборатории элементоорганических соединений Института физико-органической химии НАН Беларуси. Является соавтором 10 научных монографий, 288 статей, 126 тезисов докладов и 5 патентов СССР.



978-3-659-54673-0