

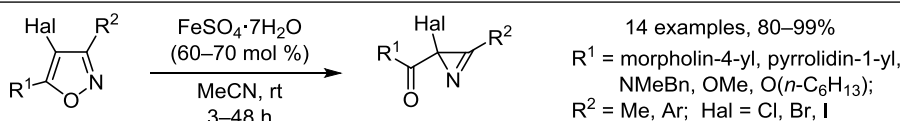
Синтез амидов и эфиров 2-галоген-2*H*-азирин-2-карбоновых кислот изомеризацией 5-(диалкиламино/алкокси)замещенных изоксазолов, катализируемой сульфатом железа(II)

Анастасия В. Агафонова¹, Илья А. Сметанин¹, Николай В. Ростовский¹,
Александр Ф. Хлебников¹, Михаил С. Новиков^{1*}

¹ Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург 199034, Россия; e-mail: m.novikov@spbu.ru

Поступило 8.09.2017

Принято 23.10.2017



N,N-Диалкиламиды и эфиры 2-(хлор/бром/иод)-2*H*-азирин-2-карбоновых кислот синтезированы изомеризацией 4-галоген-5-(диалкиламино/алкокси)изоксазолов в присутствии каталитических количеств FeSO₄·7H₂O. Преимуществом использования в качестве катализатора сульфата железа(II), по сравнению с его хлоридом, является отсутствие продуктов обмена галогена в процессе изомеризации 4-бром- и 4-иодизоксазолов, а по сравнению с карбоксилатами родия(II), – отсутствие дезактивации катализатора 5-аминозаместителем в изоксазоле.

Ключевые слова: 2*H*-азирины, галогенированные гетероциклы, изоксазолы, соли железа(II), катализ, перегруппировки.

2*H*-Азирины находят применение в синтезе широкого круга азотистых гетероциклов,¹ включая функционализированные производные азиридина, азета, пиррола, индола, оксазола, 2*H*-1,3(1,4)-оксазина, пиразина и различные азаполициклические системы.² Востребованность этих соединений обуславливает интенсивные поиски новых эффективных методов их синтеза, и в первую очередь наименее доступных полифункциональных 2*H*-азиринов. К таким соединениям можно отнести производные 2-галоген-2*H*-азирин-2-карбоновых кислот. Известный с 2001 г. метод синтеза эфиров этих кислот, представляющий собой последовательность реакций "неклассическая реакция Виттига – термическое разложение винилазида", применим только к азиринам с донорными арильными заместителями при атоме С-3 и не используется для амидов этих кислот.³

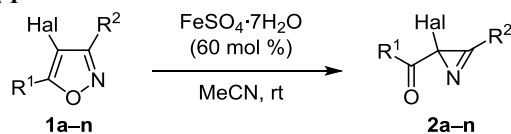
Альтернативным подходом к синтезу амидов 2-галоген-2*H*-азирин-2-карбоновых кислот является двухатомное сужение изоксазольного цикла, первые примеры которого применительно к производным 2-галоген-2*H*-азирин-2-карбоновых кислот опубликованы нами недавно.⁴ Было обнаружено, что карбоксилаты родия, например тетрапивалоат и тетраацетат диородия, эффективно катализируют изомеризацию 4-галогенизоксазолов с алкоксизаместителями при атоме С-5. Даже при очень низкой концентрации Rh₂(Piv)₄ (0.1 моль. %) реакция дает высокие выходы

2-галоген-2*H*-азирин-2-карбоксилатов. Вместе с тем при переходе от 5-алкоксипроизводных к 5-диалкиламино- или 5-алкилсульфанилзамещенным субстратам наблюдается резкое снижение выходов или даже полное отсутствие изомеризации вследствие дезактивации катализатора за счет комплексования с атомом азота или серы заместителя. Альтернативой родиевым катализаторам мог бы быть хлорид железа(II), который, как известно, катализирует изомеризацию негалогенированных 5-алкокси- и 5-(диалкиламино)изоксазолов.⁵ Однако применительно к синтезу галогенированных по положению С-2 азиринов, как нами было показано,⁴ его использование ограничено только хлоридами, поскольку 4-бром- и 4-иодизоксазолы претерпевают частичный обмен галогена в процессе реакции. В поисках катализатора, эффективно изомеризирующего 4-галогенизоксазолы не только с алкокси-, но и с аминозаместителями и одновременно исключая обмен галогена в процессе реакции, мы исследовали каталитическую активность сульфата железа(II), который ранее в подобных реакциях не использовался.

Изоксазолы **1a–n** (схема 1, табл. 1), которые мы выбрали в качестве исходных субстратов в настоящем исследовании, были синтезированы из соответствующих изоксазол-5-онов по известным методикам.⁴ Изоксазолы **1b,c,h–j,m,n** синтезированы впервые.

Тестирование каталитической активности сульфата железа(II) мы начали с реакции изомеризации 5-(*N*-бензил-

Схема 1



N-метиламино)-4-хлоризоксазола **1a**, поскольку именно по отношению к нему была обнаружена пониженная активность родиевых катализаторов.⁴ В реакцию вводился как безводный сульфат железа(II), так и коммерчески доступный гептагидрат. Оказалось, что для полной конверсии исходного изоксазола **1a** необходимо использовать 60 моль. % катализатора. Было показано, что коммерчески доступный гептагидрат обладает такой же активностью, как и безводный FeSO₄, и поэтому именно он использовался в последующих экспериментах. Изоксазол **1a** в ацетонитриле в присутствии 60 моль. % FeSO₄·7H₂O изомеризовался в соответствующий азириин **2a** с количественным выходом (по данным спектроскопии ЯМР ¹H) за 24 ч. Методом флеш-хроматографии на силикагеле азириин **2a** был выделен с выходом 90%.

Синтез менее стабильных бромированных азириин-2-карбоксамидов **2b,c** из 4-бром-5-(морфолинил/пирролидинил)изоксазолов **1b,c** также показал хорошие результаты, причем азириин **2b** удалось выделить с практически количественным выходом. Высокие выходы продуктов побудили нас провести тестирование сульфата железа также в синтезе некоторых алкил-2-галоген-2*H*-азириин-2-карбоксилатов, которые ранее получали только с помощью дорогостоящего тетрапивоата родия. Сравнение выходов полученных азиринов **2d–g** с выходами этих же соединений, полученных ранее катализируемой Rh₂(Piv)₄ изомеризацией, показало высокую эффективность новой модификации метода.

Далее изомеризация в присутствии сульфата железа(II) была нами применена для получения ранее неизвестных азириин-2-карбоксилатов **2h–n**, которые были выделены с высокими выходами и полностью охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и данными масс-спектров высокого разрешения. Реакция дает хорошие результаты как с метильным, так и с практически любым арильным заместителем при атоме С-3 изоксазольного цикла.

Существенным преимуществом сульфата железа(II), по сравнению с его хлоридом, является отсутствие обмена галогена в процессе изомеризации 4-бром- и 4-йодизоксазолов, который приводит к образованию заметных количеств 2-хлорзамещенных азиринов. Так, при изомеризации 4-йод-5-метокси-3-фенилизоксазола **1g** в присутствии FeCl₂·4H₂O, по данным спектра ЯМР ¹H реакционной смеси, соотношение 2-йод-2*H*-азирина **2g** и 2-хлор-2*H*-азирина **2d** составило 2.5:1. А при изомеризации в аналогичных условиях 4-бром-5-морфолилизоксазола **1b** соотношение 2-бром-2*H*-азирина **2b** и его 2-хлорзамещенного аналога, (морфолин-4-ил)-(3-фенил-2-хлор-2*H*-азириин-2-ил)метанона, составило 1.5:1.

Таким образом, разработан метод получения *N,N*-диалкиламидов и эфиров 2-(хлор/бром/йод)-2*H*-азириин-

Таблица 1. Условия синтеза и выходы азиринов **2a–n**

Соединение	R ¹	R ²	Hal	Время реакции, ч	Выход, %
2a	NMeBn	Ph	Cl	24	90 (58*)
2b	Морфолин-4-ил	Ph	Br	48	99
2c	Пирролидин-1-ил	Ph	Br	10	80
2d	OMe	Ph	Cl	3	95 (96*)
2e	OMe	4-ClC ₆ H ₄	Br	12	99 (94*)
2f	OMe	3,4-(O(CH ₂) ₂ O)C ₆ H ₃	Br	12	95 (95*)
2g	OMe	Ph	I	48	92** (92*)
2h	OMe	4-MeOC ₆ H ₄	Cl	4	96
2i	OMe	4-O ₂ NC ₆ H ₄	Cl	3	87
2j	OMe	2,5-Me ₂ C ₆ H ₃	Br	12	98
2k	OMe	4-BrC ₆ H ₄	Br	12	99
2l	OMe	4-NCC ₆ H ₄	Br	3	83
2m	O(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃)	Ph	Br	12	98
2n	OMe	Me	Br	24	95

* Выход, приведенный в работе,⁴ при использовании 0.1–0.6 моль. % Rh₂(Piv)₄ в качестве катализатора.

** Использовали 70 моль. % FeSO₄·7H₂O.

2-карбоновых кислот изомеризацией соответствующих 4-галоген-5-(диалкиламино/алкокси)изоксазолов в присутствии FeSO₄·7H₂O в качестве катализатора. Преимуществом использования в качестве катализатора сульфата железа(II), по сравнению с его хлоридом, является отсутствие продуктов обмена галогена в процессе изомеризации 4-бром- и 4-йодизоксазолов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт – сигналы растворителя (7.28 м. д. для ядер ¹H, 77.0 м. д. для ядер ¹³C). Масс-спектры высокого разрешения с ионизацией электрораспылением зарегистрированы на приборе Bruker maXis в режиме регистрации положительных ионов. Температуры плавления определены на приборе Stuart® SMP30. Для разделения реакционных смесей методом колоночной хроматографии использован силикагель Macherey-Nagel 60 M (0.040–0.063 мм). Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Alugram Sil G/UV₂₅₄.

Соединения **1a,d–g,k,l** получены по литературным методикам.⁴

Синтез 4-бромизоксазолов 1b,c,j,m,n (общая методика).⁴ Раствор 2 ммоль 3,5-дизамещенного изоксазола и 392 мг (2.2 ммоль) *N*-бромсукцинимид в 20 мл ледяной AcOH перемешивают при 75 °C в течение 40 мин. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют 60 мл H₂O и экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 20 мл). Объединенные органические экстракты промывают 50 мл насыщенного раствора NaHCO₃ и сушат над Na₂SO₄. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, продукт очищают флеш-хроматографией на силикагеле, элюент гексан–EtOAc, 5:1.

4-Бром-5-(морфолин-4-ил)-3-фенилизоксазол (1b). Выход 524 мг (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 85–

86 °C (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.59–3.75 (4H, м, CH₂NCH₂); 3.76–3.92 (4H, м, CH₂OCH₂); 7.41–7.57 (3H, м, Н Ph); 7.68–7.83 (2H, м, Н Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 47.1 (CH₂NCH₂); 66.3 (CH₂OCH₂); 68.4 (C-4); 128.4 (2C Ph); 128.5 (3C Ph); 129.9 (C Ph); 163.0, 166.2 (C-3,5). Найдено, *m/z*: 309.0235 [M(⁷⁹Br)+H]⁺. C₁₃H₁₄BrN₂O₂. Вычислено, *m/z*: 309.0233.

4-Бром-5-(пирролидин-1-ил)-3-фенилизоксазол (1c). Выход 508 мг (87%), бесцветные кристаллы, т. пл. 78–79 °C (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.92–2.07 (4H, м, 3,4-CH₂ пирролидин); 3.70–3.82 (4H, м, 2,5-CH₂ пирролидин); 7.43–7.52 (3H, м, Н Ph); 7.73–7.82 (2H, м, Н Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 25.4 (3,4-CH₂ пирролидин); 48.1 (2,5-CH₂ пирролидин); 62.9 (C-4); 128.3 (C Ph); 128.4 (C Ph); 129.0 (C Ph); 129.6 (C Ph); 162.5, 164.9 (C-3,5). Найдено, *m/z*: 293.0285 [M(⁷⁹Br)+H]⁺. C₁₃H₁₄BrN₂O. Вычислено, *m/z*: 293.0284.

4-Бром-3-(2,5-диметилфенил)-5-метоксиизоксазол (1j). Выход 427 мг (76%), оранжевое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.32 (3H, с, ArCH₃); 2.38 (3H, с, ArCH₃); 4.25 (3H, с, OCH₃); 7.14–7.18 (1H, м, Н Ar); 7.19–7.23 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 19.3 (ArCH₃); 20.8 (ArCH₃); 58.4 (OCH₃); 68.5 (C-4); 127.4 (C Ar); 130.3 (C Ar); 130.4 (C Ar); 130.8 (C Ar); 134.1 (C Ar); 135.2 (C Ar); 165.1, 168.8 (C-3,5). Найдено, *m/z*: 282.0127. [M(⁷⁹Br)+H]⁺. C₁₂H₁₃BrNO₂. Вычислено, *m/z*: 282.0124.

4-Бром-5-гексилокси-3-фенилизоксазол (1m). Выход 549 мг (85%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.90–0.98 (3H, м, CH₃); 1.34–1.42 (4H, м), 1.45–1.57 (2H, м) и 1.80–1.96 (2H, м, OCH₂(CH₂)₄CH₃); 4.51 (2H, т, *J* = 6.6, OCH₂); 7.46–7.54 (3H, м, Н Ph); 7.80–7.91 (2H, м, Н Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.9, 22.5, 25.1, 29.2, 31.3 (OCH₂(CH₂)₄CH₃); 67.3 (C-4); 72.5 (OCH₂); 127.9 (C Ph); 128.4 (C Ph); 128.6 (C Ph); 130.2 (C Ph); 162.4, 169.3 (C-3,5). Найдено, *m/z*: 324.0590 [M(⁷⁹Br)+H]⁺. C₁₅H₁₉BrNO₂. Вычислено, *m/z*: 324.0594.

4-Бром-3-метил-5-метоксиизоксазол (1n). Выход 200 мг (52%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.22 (3H, с, 3-CH₃); 4.15 (3H, с, OCH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 11.4 (3-CH₃); 58.3 (OCH₃); 68.1 (C-4); 162.0, 168.5 (C-3,5). Найдено, *m/z*: 191.9663 [M(⁷⁹Br)+H]⁺. C₅H₇BrNO₂. Вычислено, *m/z*: 191.9655.

Синтез 4-хлоризоксазолов 1h,i (общая методика).⁴ К раствору 2 ммоль 3,5-дизамещенного изоксазола в 10 мл CH₂Cl₂ при охлаждении (0 °C) и перемешивании по каплям добавляют 270 мг (2 ммоль) SO₂Cl₂. Реакционную смесь кипятят при перемешивании в течение 15 мин, охлаждают до комнатной температуры, промывают 10 мл насыщенного раствора NaHCO₃, водную фазу экстрагируют CH₂Cl₂ (2 × 10 мл) и сушат над Na₂SO₄. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, продукт очищают флеш-хроматографией на силикагеле, элюент гексан–EtOAc, 10:1.

5-Метокси-3-(4-метоксифенил)-4-хлоризоксазол (1h). Выход 345 мг (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 75–76 °C (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.88 (3H, с, OCH₃); 4.22 (3H, с, OCH₃); 6.98–7.05 (2H, м, Н Ar); 7.78–7.87 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 55.3 (OCH₃); 58.4 (OCH₃); 82.8 (C-4); 114.1 (C Ar); 120.3

(C Ar); 129.1 (C Ar); 161.0 (C Ar); 161.2, 167.7 (C-3,5). Найдено, *m/z*: 240.0425 [M(³⁵Cl)+H]⁺. C₁₁H₁₁ClNO₃. Вычислено, *m/z*: 240.0422.

5-Метокси-3-(4-нитрофенил)-4-хлоризоксазол (1i). Выход 433 мг (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 92–94 °C (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.27 (3H, с, OCH₃); 8.03–8.12 (2H, м, Н Ar); 8.31–8.40 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 58.8 (OCH₃); 83.2 (C-4); 123.9 (C Ar); 128.6 (C Ar); 134.0 (C Ar); 148.9 (C Ar); 159.5, 168.5 (C-3,5). Найдено, *m/z*: 255.0168 [M(³⁵Cl)+H]⁺. C₁₀H₈ClN₂O₄. Вычислено, *m/z*: 255.0167.

Синтез 2-галоген-2H-азиринов 2a–n (общая методика). Раствор 1.0 ммоль изоксазола **1a–n** и 167 мг (0.6 ммоль, 60 моль. %) FeSO₄·7H₂O (в случае соединения **1g** – 195 мг, 0.7 ммоль, 70 моль. %) в 5 мл MeCN перемешивают при комнатной температуре (время реакции см. в табл. 1). Растворитель отгоняют при пониженном давлении. Для удаления соединений железа остаток, растворенный в 1 мл CH₂Cl₂, пропускают через слой силикагеля (7 × 2 см), продукт вымывают смесью гексан–EtOAc, 10:1.

Физико-химические и спектральные характеристики полученных соединений **2a,d–g,n** соответствуют литературным.^{3,4}

(2-Бром-3-фенил-2H-азиридин-2-ил)(морфолин-4-ил)-метанон (2b). Выход 306 мг (99%), бесцветные кристаллы, т. пл. 114–115 °C (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.56–4.01 (6H, м) и 4.12–4.33 (2H, м, 4CH₂ морфолин); 7.59–7.70 (2H, м, Н Ph); 7.70–7.80 (1H, м, Н Ph); 8.10–8.20 (2H, м, Н Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 42.3 (C-2); 46.9, 47.3 (CH₂NCH₂); 66.5, 66.7 (CH₂OCH₂); 120.6 (C Ph); 129.5 (C Ph); 131.3 (C Ph); 135.2 (C Ph); 163.2 (C=N); 172.2 (C=O). Найдено, *m/z*: 309.0239 [M(⁷⁹Br)+H]⁺. C₁₃H₁₄BrN₂O₂. Вычислено, *m/z*: 309.0233.

(2-Бром-3-фенил-2H-азиридин-1-ил)(пирролидин-1-ил)-метанон (2c). Выход 234 мг (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 88–89 °C (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.83–2.18 (4H, м), 3.36–3.65 (2H, м) и 4.01–4.21 (2H, м, 4CH₂ пирролидин); 7.56–7.67 (2H, м, Н Ph); 7.68–7.79 (1H, м, Н Ph); 8.07–8.19 (2H, м, Н Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 23.9, 26.2 (3,4-CH₂ пирролидин); 46.2, 46.9 (2,5-CH₂ пирролидин); 48.7 (C-2); 120.9 (C Ph); 129.5 (C Ph); 131.2 (C Ph); 135.0 (C Ph); 162.8 (C=N); 172.2 (C=O). Найдено, *m/z*: 293.0291 [M(⁷⁹Br)+H]⁺. C₁₃H₁₄BrN₂O. Вычислено, *m/z*: 293.0284.

Метил-3-(4-метоксифенил)-2-хлор-2H-азиридин-2-карбоксилат (2h). Выход 230 мг (96%), бесцветные кристаллы, т. пл. 79–80 °C (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.82 (3H, с, OCH₃); 3.94 (3H, с, OCH₃); 7.05–7.18 (2H, м, Н Ar); 7.83–7.96 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 53.8 (OCH₃); 54.1 (C-2); 55.7 (OCH₃); 111.7 (C Ar); 115.3 (C Ar); 133.1 (C Ar); 162.0 (C Ar); 165.0 (C=N); 168.2 (C=O). Найдено, *m/z*: 240.0433 [M(³⁵Cl)+H]⁺. C₁₁H₁₁ClNO₃. Вычислено, *m/z*: 240.0422.

Метил-3-(4-нитрофенил)-2-хлор-2H-азиридин-2-карбоксилат (2i). Выход 222 мг (87%), бесцветные кристаллы, т. пл. 116–117 °C (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.86 (3H, с, OCH₃); 8.04–8.22 (2H, м, Н Ar); 8.45–8.55

(2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 53.7 (C-2); 54.2 (OCH₃); 124.7 (C Ar); 125.4 (C Ar); 133.7 (C Ar); 151.4 (C Ar); 163.7 (C=N); 167.0 (C=O). Найдено, m/z : 255.0170 [M(^{35}Cl)+H]⁺. C₁₀H₈ClN₂O₄. Вычислено, m/z : 255.0167.

Метил-2-бром-3-(2,5-диметилфенил)-2H-азирин-2-карбоксилат (2j). Выход 275 мг (98%), бесцветные кристаллы, т. пл. 60–62 °С (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.43 (3H, с, ArCH₃); 2.66 (3H, с, ArCH₃); 3.84 (3H, с, OCH₃); 7.30–7.36 (1H, м, H Ar); 7.39–7.47 (1H, м, H Ar); 7.59–7.65 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.3 (ArCH₃); 20.6 (ArCH₃); 43.4 (C-2); 54.1 (OCH₃); 118.3 (C Ar); 131.4 (C Ar); 132.6 (C Ar); 135.8 (C Ar); 136.6 (C Ar); 139.6 (C Ar); 163.4 (C=N); 167.6 (C=O). Найдено, m/z : 282.0129 [M(^{79}Br)+H]⁺. C₁₂H₁₃BrNO₂. Вычислено, m/z : 282.0124.

Метил-2-бром-3-(4-бромфенил)-2H-азирин-2-карбоксилат (2k). Выход 330 мг (99%), бесцветные кристаллы, т. пл. 85–86 °С (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.84 (3H, с, OCH₃); 7.77–7.88 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 43.5 (C-2); 54.2 (OCH₃); 118.6 (C Ar); 130.6 (C Ar); 132.0 (C Ar); 133.2 (C Ar); 164.1 (C=N); 166.9 (C=O). Найдено, m/z : 331.8929. [M(^{79}Br)+H]⁺. C₁₀H₈Br₂NO₂. Вычислено, m/z : 331.8916.

Метил-2-бром-3-(4-цианопенил)-2H-азирин-2-карбоксилат (2l). Выход 232 мг (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 85–86 °С (Et₂O–гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.86 (3H, с, OCH₃); 7.91–8.00 (2H, м, H Ar); 8.05–8.15 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 43.0 (C-2); 54.4 (OCH₃); 117.2 (CN); 118.3 (C Ar); 123.8 (C Ar); 131.1 (C Ar); 133.3 (C Ar); 164.6, 166.5 (C=N, C=O). Найдено, m/z : 278.9771 [M(^{79}Br)+H]⁺. C₁₁H₈BrN₂O₂. Вычислено, m/z : 278.9764.

Гексил-2-бром-3-фенил-2H-азирин-2-карбоксилат (2m). Выход 318 мг (98%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.79–0.97 (3H, м, CH₃); 1.19–1.40 (6H, м) и 1.57–1.73 (2H, м, OCH₂(CH₂)₄CH₃); 4.15–4.30 (2H, м, OCH₂); 7.59–7.70 (2H, м, H Ph); 7.71–7.81 (1H, м, H Ph); 7.91–8.04 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.9, 22.4, 25.3, 28.3, 31.2 (OCH₂(CH₂)₄CH₃); 44.2 (C-2); 67.6 (OCH₂); 119.8 (C Ph); 129.6 (C Ph); 130.9 (C Ph); 135.0 (C Ph); 164.6, 166.7 (C=N, C=O). Найдено, m/z : 324.0599 [M(^{79}Br)+H]⁺. C₁₅H₁₉BrNO₂. Вычислено, m/z : 324.0594.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01078).

Анализ синтезированных соединений выполнен с использованием ресурсных центров СПбГУ "Магнитно-резонансные методы исследования", "Методы анализа состава вещества", "Образовательный ресурсный центр по направлению химия".

Список литературы

1. Последние обзоры по химии 2H-азиринов: (a) Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Top. Heterocycl. Chem.* **2016**, *41*, 143. (b) Galenko, E. E.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 637. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, *52*, 637.] (c) Huang, C.-Y.; Doyle, A. G. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8153. (d) Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3363.
2. Последние публикации по реакциям расширения азиринового цикла: (a) Nakamura, S.; Hayama, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 8785. (b) Duan, X.; Yang, K.; Lu, J.; Kong, X.; Liu, N.; Ma, J. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3370. (c) Ning, Y.; Otani, Y.; Ohwada, T. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6313. (d) Tomashenko, O. A.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 616. (e) Sakharov, P. A.; Rostovskii, N. V.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 4663. (f) Li, T.; Yan, H.; Li, X.; Wang, C.; Wan, B. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 12031. (g) Funt, L. D.; Tomashenko, O. A.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S.; Ivanov, A. Yu. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11210. (h) Curiel Tejada, J. E.; Irwin, L. C.; Kerr, M. A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4738. (i) Vélez del Burgo, A.; Ochoa de Retana, A. M.; de los Santos, J. M.; Palacios, F. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 100. (j) Li, T.; Xu, F.; Li, X.; Wang, C.; Wan, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 2861. (k) Smetanin, I. A.; Novikov, M. S.; Agafonova, A. V.; Rostovskii, N. V.; Khlebnikov, A. F.; Kudryavtsev, I. V.; Terpilowski, M. A.; Serebriakova, M. K.; Trulioff, A. S.; Goncharov, N. V. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 4479. (l) Zavyalov, K. V.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F.; Rostovskii, N. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1851. [Журн. орган. химии **2016**, *52*, 1857.] (m) Funt, L. D.; Tomashenko, O. A.; Mosiagin, I. P.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7583.
3. Pinho e Melo, T. M. V. D.; Lopes, C. S. J.; Cardoso, A. L.; d'A. Rocha Gonsalves, A. M. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6203.
4. Rostovskii, N. V.; Agafonova, A. V.; Smetanin, I. A.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F.; Ruvinskaya, J. O.; Starova, G. L. *Synthesis* **2017**, *49*, 4478.
5. (a) Auricchio, S.; Bini, A.; Pastormerlo, E.; Truscello, A. M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10911. (b) Galenko, E. E.; Tomashenko, O. A.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9825. (c) Galenko, E. E.; Galenko, A. V.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 18172. (d) Galenko, E. E.; Galenko, A. V.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S.; Shakirova, J. R. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 8495. (e) Galenko, E. E.; Bodunov, V. A.; Galenko, A. V.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8568. (f) Galenko, A. V.; Shakirova, F. M.; Galenko, E. E.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5367. (g) Galenko, E. E.; Galenko, A. V.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F.; Kudryavtsev, I. V.; Terpilowski, M. A.; Serebriakova, M. K.; Trulioff, A. S.; Goncharov, N. V. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 7508.