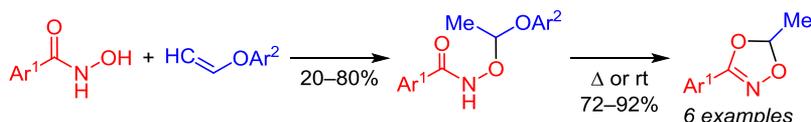


Новый способ синтеза 1,4,2-диоксазолов из гидроксамовых кислот

Юрий А. Чувашев^{1*}, Людмила И. Ларина¹, Людмила В. Клыба¹

¹ Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия; e-mail: yualch@irioc.irk.ru

Поступило 6.07.2023
Принято после доработки 3.10.2023



Предложен новый метод синтеза функционально замещенных 1,4,2-диоксазолов из виниларилловых эфиров и гидроксамовых кислот. Целевые гетероциклы образуются в мягких условиях с хорошими выходами. Показано, что замыкание цикла происходит через образование ароксид(метил)арилгидроксаматов как интермедиатов.

Ключевые слова: виниловые эфиры, гидроксамовые кислоты, диоксазолы, каскадные реакции присоединения/замещения.

Пятичленный N,O-содержащий гетероцикл считается привилегированным структурным фрагментом:¹ он нередко встречается в молекулах природных и биологически активных соединений, а также является ключевым структурным фрагментом многих синтетических и природных лекарственных препаратов широкого спектра действия.^{2–6} Кроме того, диоксазолы широко используются в качестве исходных в сборке новых гетероциклических ансамблей,^{7–9} среди которых функционализированные оксазолы,^{7,8} среди которых пятичленные циклические нитроны.¹⁰ Наконец, 1,4,2-диоксазолы применяются в органическом синтезе для защиты кислотной группы гидроксамовых кислот,⁹ в том числе для введения последних в полимерные молекулы.¹¹

Неудивительно, что разработка эффективных методов получения диоксазольного каркаса остается в центре внимания химиков-синтетиков в последние десятилетия. При этом особое внимание уделяется одnoreакторной каскадной сборке, позволяющей минимизировать число синтетических операций, сократить время синтеза, уменьшить количество растворителей и отходов.

В литературе описано несколько методов синтеза 1,4,2-диоксазолов. Как правило, их получали 1,3-дипольным циклоприсоединением нитрилоксидов к альдегидам или кетонам через стадию образования соответствующих оксимов.^{12–15} Кислотно-катализируемые реакции кетонов или кеталей с гидроксамовыми кислотами также завершались образованием целевых гетероциклов.^{16–18} Наконец, 1,4,2-диоксазолы получали присоединением гидроксамовых кислот к активированным алкинам в присутствии органических оснований.^{19–21} Несмотря на свою значимость, предложенные методы

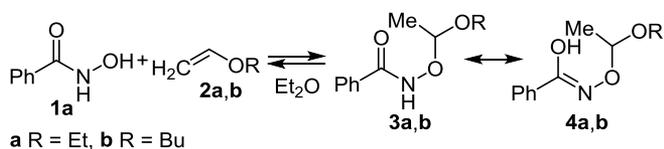
зачастую характеризуются низкой эффективностью, труднодоступностью исходных реагентов и сложностью эксперимента.¹

Продолжая изучение свойств гидроксамовых кислот,²² мы задались целью разработать новый подход к синтезу 1,4,2-диоксазолов на основе доступного и дешевого сырья. Для этого мы предприняли изучение реакции гидроксамовых кислот с простыми виниловыми эфирами. Последние, как известно, являются продуктами многотоннажного производства и широко используются в органическом синтезе. Доступность гидроксамовых кислот делает их ценными исходными в сборке различных гетероциклических систем.²³

Ранее одним из нас было показано, что бензгидроксамовая кислота (**1a**) в присутствии каталитических количеств сухого HBr, генерируемого при постепенном растворении Br₂ в сухом Me₂CO, легко присоединяется по правилу Марковникова к алкилвиниловым эфирам **2a,b**, образуя ожидаемые в Et₂O алкоксиэтилбензгидроксаматы с выходами 64–66%.²² Умеренные выходы аддуктов объяснялись равновесным характером реакции. Даже при использовании двадцатикратного избытка алкилвинилового эфира выходы продуктов реакций **3a,b** не превышали 66%. Принимая во внимание, что бензгидроксамовая кислота (**1a**) существует преимущественно в виде Z-амидного конформера, находящегося в равновесии с имидной формой,²⁴ логично допустить, что и аддукты **3a,b** способны к таутомерному превращению в имиды **4a,b** (схема 1).

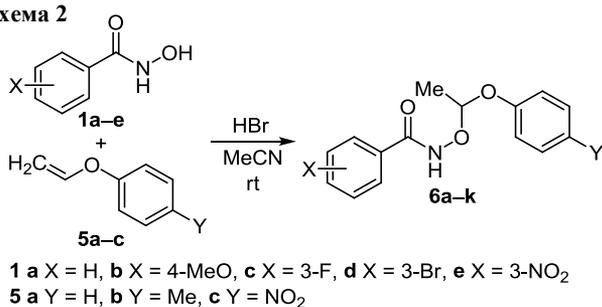
Последние могут априори претерпевать внутримолекулярную циклизацию, завершающуюся образованием соответствующих пятичленных гетероциклов. При этом электрофильным центром является ацеталь-

Схема 1



ный углерод. Следует отметить, что при использовании алкилвиниловых эфиров в качестве реагентов продукты циклизации не образуются. Очевидно, что чем более легко замещаемой или отщепляемой будет уходящая группа, тем легче будет протекать постулируемая реакция. Алкоксигруппа, как известно, является плохим нуклеофугом. Однако замена алкильного заместителя арильным фрагментом должна привести к стабилизации аниона ArO^- , что, в свою очередь, будет благоприятствовать его элиминированию и, как следствие, замыканию цикла. Для проверки этой гипотезы мы ввели в реакцию с гидроксамовыми кислотами **1a–e** виниларилловые эфиры **5a–c** (схема 2).

Схема 2



Оказалось, что, подобно алкилвиниловым эфирам **2a,b**, их арилзамещенный аналог **5a** достаточно легко присоединяет гидроксамовую кислоту **1a**. Реакция протекает при комнатной температуре в сухом MeCN в присутствии 3 моль. % катализатора и приводит к аддукту **6a** с выходом 60% (табл. 1). Его строение однозначно доказано методами многоимпульсной и мультядерной спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N. Так, в спектре ЯМР ¹⁵N присутствует сигнал sp^3 -гибризованного атома азота -209.1 м. д., что характерно для

Таблица 1. Preparative yields of adducts **6a–k**

Соединение	X	Y	Выход, %
6a	H	H	60
6b	4-MeO	H	64
6c	3-F	H	40
6d	3-Br	H	55
6e	3-NO ₂	H	41
6f	H	Me	80
6g	3-MeO	Me	66
6h	3-NO ₂	Me	41
6i	H	NO ₂	55
6j	4-MeO	NO ₂	61
6k	3-NO ₂	NO ₂	20

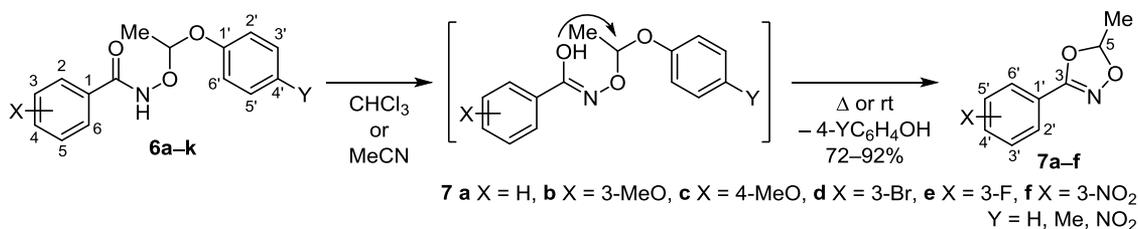
аминного атома азота фрагмента NH (табл., файл сопроводительных материалов). Известно, что иминный атом азота группы $\text{C}=\text{N}$ резонирует в области -100 – -70 м. д.^{25,26}

Поскольку увеличение диэлектрической проницаемости среды благоприятствует протеканию реакций с участием полярных молекул, мы изучили модельную реакцию в более полярном MeCN. Действительно, в этом случае реакция протекает быстрее и требует значительно меньшего количества бромоводорода, выступающего в качестве катализатора. Единственным недостатком этого растворителя является то, что его трудно получить абсолютно безводным. Следы H₂O в присутствии кислоты Бренстеда (HBr) вызывают гидролиз виниларилловых эфиров, в результате чего в смеси появляется фенол, способный вступать в конкурентную реакцию с исходным виниловым эфиром, образуя соответствующие ацетали. Использование двукратного избытка виниларилового эфира **5a** позволяет существенно повысить выход целевого аддукта **6a**.

Подобрав оптимальные условия получения фенокси-этилбензгидроксамата **6a** (0.35 ммоль гидроксамовой кислоты, 1 ммоль винилового эфира, 2.5 моль. % HBr в расчете на гидроксамовую кислоту в 60 ммоль MeCN, 3 сут, комнатная температура), мы изучили влияние заместителей в арильном фрагменте кислоты и эфира. Было найдено, что природа заместителя оказывает существенное влияние на выход аддукта **6**. Наилучшие результаты были получены при взаимодействии с гидроксамовой кислотой **1b**, содержащей в бензольном цикле донорную группу MeO (табл. 1, продукт **6b**). Умеренные выходы гидроксаматов **6** наблюдались в реакциях как с незамещенной кислотой **1a**, так и с арилгидроксамовыми кислотами **1c–e**, содержащими акцепторный (F, Br, NO₂) заместитель (продукты **6c–e**). Природа заместителя в арильном фрагменте виниларилового эфира **5** также отражается на результате реакции. Как и следовало ожидать, донорные заместители благоприятствуют реакции присоединения. Например, при взаимодействии гидроксамовой кислоты **1a** с винил-4-нитрофениловым эфиром **5c** продукт реакции **6i** был выделен с выходом 55%, тогда как при проведении реакции кислоты **1a** с винилкрезиловым эфиром **5b** в тех же условиях выход продукта реакции **6f** увеличился до 80%. Более того, введение нитрогруппы в бензольный цикл исходного эфира **5c** резко снижает его реакционную способность, и для успешного синтеза целевого аддукта **6** требуется большее количество катализатора (20 моль. % в расчете на гидроксамовую кислоту) и шестикратный избыток винилового эфира.

Получив гидроксаматы **6**, мы задались целью использовать их как интермедиаты в синтезе 1,4,2-диоксазолов и ввести в реакцию внутримолекулярной циклизации. Для этого мы сначала изучили термическое разложение полученных аддуктов **6**. Оказалось, что уже в хроматографе масс-спектрометра при нагревании до 250°C в токе гелия они легко отщепляют фенолы 4- $\text{YC}_6\text{H}_4\text{OH}$, превращаясь в соответствующие диоксазолы **7** (схема 3). По данным хромато-масс-

Схема 3



спектрометрии, последние в этих условиях слабо разлагаются до изоцианата.

Строение полученных диоксазолов **7a–f** уверенно доказано ИК спектроскопией и спектроскопией ЯМР, а чистота подтверждена элементным анализом. Так, в спектрах ЯМР ¹H исчезают сигналы фенольного фрагмента. Одновременно в спектрах ЯМР ¹³C появляется резонансный сигнал фрагмента C=N (155.6–162.6 м. д.) и исчезает сигнал амидного углерода C(O)NH (164.5–167.8 м. д.). Кроме того, в спектре ЯМР ¹⁵N появляются сигналы sp²-гибридизованного атома азота группы C=N в области –83.7÷–76.8 м. д. взамен сигнала амидной группы при –216.0÷–209.1 м. д. Наконец, исчезновение полосы поглощения группы NH или OH в ИК спектрах полученных соединений подтверждает протекание конденсации с образованием гетероциклического соединения **7a–f**. Синтез одного из них (соединения **7a**) из оксида бензонитрила и ацетальдегида был описан ранее.¹⁵

Интересно, что внутримолекулярная циклизация аддуктов **6** в диоксазолы **7** происходит самопроизвольно при длительном стоянии в растворе CHCl₃ или MeCN при комнатной температуре. При этом легкость циклизации зависит от природы заместителя в бензольном цикле исходного виниларилового эфира. Например, циклизация аддуктов **6i–k**, полученных из 4-нитрофенилвинилового эфира, идет быстрее и полностью завершается в течение четырех недель. Напротив, при использовании аддуктов **6a,b,g,h**, полученных из винилфенилового эфира **5a** и винилкрезолилового эфира **5b**, циклизация протекает медленнее и не завершается полностью даже спустя три месяца в тех же условиях: соотношение диоксазол–гидроксиамат зависит от природы заместителя в гидроксамовой кислоте **1**. Во всех случаях увеличение количества катализатора благоприятствует образованию циклического продукта **7**.

Таким образом, нами разработан новый метод синтеза 1,4,2-диоксазолов из гидроксамовых кислот и винилариловых эфиров. Легкость проведения эксперимента, мягкие условия реакции, хорошие выходы и доступность исходных реагентов выгодно отличают предложенный метод сборки диоксазольного гетероцикла от ранее описанных.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Varian 3100 ATR/FT-IR в тонком слое. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N записаны на спектрометре Bruker Avance (400, 100 и 40 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренние стандарты – остаточные сигналы растворителя (7.24 м. д. для ядер ¹H и 77.2 м. д. для ядер ¹³C).

Сигналы атомов углерода отнесены на основании спектров ¹H–¹³C HSQC и ¹H–¹³C HMBC, сигналы атомов азота – на основании спектра ¹H–¹⁵N HMBC. Хромато-масс-спектры зарегистрированы на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A (ионизация электронным ударом, 70 эВ). Силикагель для колоночной хроматографии 230–400 меш.

Все растворители высушены по стандартным методикам.

Синтез бензамидов 6a–k (общая методика). Смесь 0.35 ммоль гидроксамовой кислоты **1a–e**, 1 ммоль виниларилового эфира **5a–c** в 60 ммоль MeCN в присутствии 2.5 моль. % NBr (в расчете на гидроксамовую кислоту), получаемой *in situ* из Br₂ и PhMe, перемешивают при комнатной температуре в течение 3 сут. Конверсию исходных реагентов оценивают с помощью ТСХ. После завершения реакции смесь упаривают на водоструйном насосе. Остаток очищают колоночной хроматографией (силикагель, элюент CH₂Cl₂–Et₂O, 10:1). Полученные соединения – светло-желтые масла.

N-(1-Феноксизтокси)бензамид (6a). Выход 54 мг (60%). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1654 (C=O), 3201 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 8.78 (1H, уш. с, NH); 7.64 (2H, д, ³J_{HH} = 7.6, H-2,6 Ph); 7.46 (1H, т, ³J_{HH} = 7.5, H-4 Ph); 7.33 (2H, д, д, ³J_{HH} = 7.6, ³J_{HH} = 7.5, H-3,5 Ph); 7.25 (2H, д, д, ³J_{HH} = 8.1, ³J_{HH} = 7.3, H-3',5' Ph); 7.07 (2H, д, ³J_{HH} = 8.1, H-2',6' Ph); 7.03 (1H, т, ³J_{HH} = 7.3, H-4' Ph); 5.79 (1H, к, ³J_{HH} = 5.2, CH); 1.66 (3H, д, ³J_{HH} = 5.2, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 167.8 (C=O); 156.7 (C-1' Ph); 132.0 (C-4 Ph); 131.5 (C-1 Ph); 129.5 (C-3',5' Ph); 128.6 (C-3,5 Ph); 127.2 (C-2,6 Ph); 122.5 (C-4' Ph); 117.1 (C-2',6' Ph); 103.1 (CH); 18.5 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –209.1 (NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 257 [M]⁺ (1), 198 (10), 164 [M–OPh]⁺ (67), 163 [M–HOPh]⁺ (30), 121 [M–PhCONHO]⁺ (100), 120 [PhCONH]⁺ (30), 119 [PhNCO]⁺ (19), 105 [PhCO]⁺ (75), 94 [PhOH]⁺ (89), 93 [PhO]⁺ (23), 77 [Ph]⁺ (88). Найдено, %: C 70.31; H 5.50; N 5.64. C₁₅H₁₅NO₃. Вычислено, %: C 70.02; H 5.88; N 5.44.

4-Метокси-N-(1-феноксизтокси)бензамид (6b). Выход 64 мг (64%). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1649 (C=O), 3205 (NH). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 8.74 (1H, уш. с, NH); 7.62 (2H, д, ³J_{HH} = 8.4, H-2,6 Ar); 7.29 (2H, д, д, ³J_{HH} = 8.0, ³J_{HH} = 7.4, H-3',5' Ph); 7.08 (2H, д, ³J_{HH} = 8.0, H-2',6' Ph); 7.03 (1H, т, ³J_{HH} = 7.4, H-4' Ph); 6.86 (2H, д, ³J_{HH} = 8.4, H-3,5 Ar); 5.81 (1H, к, ³J_{HH} = 5.0, CH); 3.85 (3H, с, OCH₃); 1.66 (3H, д, ³J_{HH} = 5.0, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 166.8 (C=O); 162.8 (C-4 Ar); 156.8 (C-1' Ph); 129.7 (C-3',5' Ph); 129.1 (C-3,5 Ar); 123.9 (C-1 Ar); 122.69 (C-4' Ph); 117.1 (C-2',6' Ph); 114.0 (C-2,6 Ar); 103.1 (CH); 55.4 (OCH₃); 18.7 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –211.4 (NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 287 [M]⁺

(1), 228 (2), 194 [M–OPh]⁺ (20), 193 [M–HOPh]⁺ (28), 121 [M–4-MeOC₆H₄CONHO]⁺ (100), 150 [4-MeOC₆H₄CONH]⁺ (26), 149 [4-MeOC₆H₄NCO]⁺ (51), 135 [4-MeOC₆H₄CO]⁺ (54), 134 (28), 122 (36), 107 [4-MeOC₆H₄]⁺ (11), 106 (14), 94 [PhOH]⁺ (56), 93 (19), 77 [Ph]⁺ (62). Найдено, %: C 66.76; H 5.73; N 4.65. C₁₆H₁₇NO₄. Вычислено, %: C 66.89; H 5.96; N 4.88.

N-(1-Феноксизтокси)-3-фторбензамид (6c). Выход 39 мг (40%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1656 (C=O), 3200 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.90 (1H, уш. с, NH); 7.42 (3H, м, H-4,5,6 Ar); 7.31 (2H, д. д., ³*J*_{NH} = 8.1, ³*J*_{NH} = 7.5, H-3',5' Ph); 7.21 (1H, м, H-2 Ar); 7.09 (2H, д., ³*J*_{NH} = 8.1, H-2',6' Ph); 7.06 (1H, т., ³*J*_{NH} = 7.5, H-4' Ph); 5.85 (1H, к., ³*J*_{NH} = 5.3, CH); 1.68 (3H, д., ³*J*_{NH} = 5.3, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д. (*J*, Гц): 165.7 (C=O); 162.7 (д., ¹*J*_{CF} = 248.4, C-3 Ar); 156.8 (C-4' Ph); 133.8 (д., ³*J*_{CF} = 6.9, C-1 Ar); 130.5 (д., ³*J*_{CF} = 7.8, C-5 Ar); 129.9 (C-3',5' Ph); 122.9 (C-4' Ph); 122.7 (д., ⁴*J*_{CF} = 3.0, C-6 Ar); 119.4 (д., ²*J*_{CF} = 21.1, C-2 Ar); 117.1 (C-2',6' Ph); 114.7 (д., ²*J*_{CF} = 23.2, C-4 Ar); 103.2 (CH); 17.6 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д. (*J*, Гц): -211.4 (д., ¹*J*_{NH} = 97.4, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 275 [M]⁺ (1), 216 (7), 182 [M–OPh]⁺ (51), 181 [M–HOPh]⁺ (21), 121 [M–3-FC₆H₄CONHO]⁺ (100), 138 [3-FC₆H₄CONH]⁺ (16), 137 [3-FC₆H₄NCO]⁺ (12), 123 [FC₆H₄CO]⁺ (34), 95 [3-FC₆H₄]⁺ (52), 94 [PhOH]⁺ (92), 93 (20), 77 [Ph]⁺ (52). Найдено, %: C 65.62; H 4.97; N 5.32. C₁₅H₁₄FNO₃. Вычислено, %: C 65.45; H 5.13; N 5.09.

3-Бром-N-(1-феноксизтокси)бензамид (6d). Выход 65 мг (55%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1651 (C=O), 3195 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.94 (1H, уш. с, NH); 7.74 (1H, с, H-2 Ar); 7.61 (1H, д., ³*J*_{NH} = 8.2, H-4 Ar); 7.55 (1H, д., ³*J*_{NH} = 7.9, H-6 Ar); 7.28 (3H, м, H-3',5' Ph, H-5 Ar); 7.06 (3H, м, H-2',4',6' Ph); 5.81 (1H, к., ³*J*_{NH} = 5.3, CH); 1.64 (3H, д., ³*J*_{NH} = 5.3, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 166.3 (C=O); 157.6 (C-4' Ph); 136.0 (C-4' Ar); 134.4 (C-1 Ar); 131.2 (C-2 Ar); 131.1 (C-5 Ar); 130.6 (C-3',5' Ph); 130.4 (C-3 Ar); 126.6 (C-6 Ar); 123.7 (C-4' Ph); 117.9 (C-2',6' Ph); 104.0 (CH); 19.4 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д.: -212.2 (NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 335 [M]⁺ (0.2), 276 (1), 242 [M–OPh]⁺ (11), 241 [M–HOPh]⁺ (6), 121 [M–3-Br–C₆H₄CONHO]⁺ (100), 198 [3-Br–C₆H₄CONH]⁺ (6), 197 [C₆H₄NCO]⁺ (6), 183 [3-Br–C₆H₄CO]⁺ (15), 155 [3-Br–C₆H₄]⁺ (14), 94 [PhOH]⁺ (65), 93 (15), 77 [Ph]⁺ (42). Найдено, %: C 53.35; H 4.42; N 3.94. C₁₅H₁₄BrNO₃. Вычислено, %: C 53.59; H 4.20; N 4.17.

3-Нитро-N-(1-феноксизтокси)бензамид (6e). Выход 43 мг (41%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1661 (C=O), 3197 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.98 (1H, уш. с, NH); 8.44 (1H, д. д., ⁴*J*_{NH} = 2.3, ⁴*J*_{NH} = 1.7, H-2 Ar); 8.35 (1H, д. д. д., ³*J*_{NH} = 8.2, ⁴*J*_{NH} = 2.3, ⁴*J*_{NH} = 1.2, H-4 Ar); 8.03 (1H, д. д. д., ³*J*_{NH} = 7.9, ⁴*J*_{NH} = 1.7, ⁴*J*_{NH} = 1.2, H-6 Ar); 7.62 (1H, д. д., ³*J*_{NH} = 8.2, ³*J*_{NH} = 7.9, H-5 Ar); 7.32 (2H, д. д., ³*J*_{NH} = 8.6, ³*J*_{NH} = 7.5, H-3',5' Ph); 7.07 (2H, д., ³*J*_{NH} = 8.6, H-2',6' Ph); 7.03 (1H, т., ³*J*_{NH} = 7.5, H-4' Ph); 5.86 (1H, к., ³*J*_{NH} = 5.3, CH); 1.66 (3H, д., ³*J*_{NH} = 5.3, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 165.0 (C=O); 156.7 (C-4' Ph); 148.2 (C-3 Ar); 133.4 (C-6 Ar); 133.3 (C-1 Ar); 130.1 (C-5 Ar); 129.9 (C-3',5' Ph); 126.8 (C-4 Ar); 123.1 (C-4' Ph); 122.2 (C-2 Ar); 117.7 (C-2',6' Ph); 103.3 (CH); 18.7 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д.: -12.4

(NO₂); -211.2 (NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 302 [M]⁺ (1), 243 (1), 209 [M–OPh]⁺ (11), 208 [M–HOPh]⁺ (19), 121 [M–3-O₂NC₆H₄CONHO]⁺ (83), 165 [3-O₂NC₆H₄CONH]⁺ (20), 164 [3-O₂NC₆H₄NCO]⁺ (21), 150 [3-O₂NC₆H₄CO]⁺ (8), 122 [3-O₂NC₆H₄]⁺ (8), 94 [PhOH]⁺ (100), 93 (8), 91 [C₆H₅Me]⁺ (29), 77 [Ph]⁺ (27). Найдено, %: C 59.47; H 4.45; N 9.45. C₁₅H₁₄N₂O₅. Вычислено, %: C 59.60; H 4.67; N 9.27.

N-[1-(4-Метилфеноксиз)этокси]бензамид (6f). Выход 76 мг (80%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1654 (C=O), 3210 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.64 (1H, уш. с, NH); 7.65 (2H, д., ³*J*_{NH} = 7.1, H-2,6 Ph); 7.51 (1H, т., ³*J*_{NH} = 7.3, H-4 Ph); 7.40 (2H, д. д., ³*J*_{NH} = 7.3, ³*J*_{NH} = 7.1, H-3,5 Ph); 7.10 (2H, д., ³*J*_{NH} = 8.3, H-3',5' Ar); 6.99 (2H, д., ³*J*_{NH} = 8.3, H-2',6' Ar); 5.80 (1H, к., ³*J*_{NH} = 5.3, CH); 2.30 (3H, с, CH₃); 1.65 (3H, д., ³*J*_{NH} = 5.3, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 164.5 (C=O); 156.5 (C-1' Ar); 134.3 (C-1 Ph); 132.4 (C-4' Ar); 130.2 (C-3',5' Ar); 130.1 (C-3,5 Ph); 128.8 (C-2,6 Ph); 127.2 (C-4 Ph); 117.1 (C-2',6' Ar); 103.4 (CH); 20.6 (CH₃); 18.7 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д. (*J*, Гц): -209.8 (NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 271 [M]⁺ (1), 164 [M–4-MeC₆H₄O]⁺ (21), 163 [M–4-MeC₆H₄OH]⁺ (8), 135 [M–PhCONHO]⁺ (52), 120 [PhCONH]⁺ (11), 119 [PhNCO]⁺ (6), 108 [4-MeC₆H₄OH]⁺ (100), 107 [4-MeC₆H₄O]⁺ (43), 105 [PhCO]⁺ (23), 91 [C₆H₅Me]⁺ (32), 77 (58). Найдено, %: C 71.02; H 6.53; N 5.19. C₁₆H₁₇NO₃. Вычислено, %: C 70.83; H 6.32; N 5.16.

N-[1-(4-Метилфеноксиз)этокси]-4-метоксибензамид (6g). Выход 70 мг (66%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1649 (C=O), 3209 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.76 (1H, уш. с, NH); 7.63 (2H, д., ³*J*_{NH} = 8.9, H-2,6 Ar); 7.08 (2H, д., ³*J*_{NH} = 8.5, H-3',5' Ar); 6.98 (2H, д., ³*J*_{NH} = 8.5, H-2',6' Ar); 6.86 (2H, д., ³*J*_{NH} = 8.9, H-2,6 Ar); 5.76 (1H, к., ³*J*_{NH} = 5.3, CH); 3.82 (3H, с, OCH₃); 2.28 (3H, с, CH₃); 1.62 (3H, д., ³*J*_{NH} = 5.3, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 166.5 (C=O); 162.7 (C-4 Ar); 154.6 (C-1' Ar); 132.1 (C-3',5' Ar); 130.1 (C-4' Ar); 129.1 (C-2,6 Ar); 123.8 (C-1 Ar); 117.1 (C-2',6' Ar); 113.9 (C-3,5 Ar); 103.4 (CH); 55.4 (OCH₃); 20.6 (CH₃); 18.7 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д. (*J*, Гц): -210.6 (NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 301 [M]⁺ (0.3), 194 [M–4-MeC₆H₄O]⁺ (16), 193 [M–4-MeC₆H₄OH]⁺ (57), 150 [4-MeOC₆H₄CONH]⁺ (26), 149 [4-MeOC₆H₄NCO]⁺ (57), 135 [M–4-MeOC₆H₄CONHO или 4-MeOC₆H₄CO]⁺ (100), 134 (43), 108 [4-MeC₆H₄OH]⁺ (94), 107 [4-MeC₆H₄O]⁺ (74), 106 (27), 92 (20), 91 [C₆H₅Me]⁺ (32), 77 (54). Найдено, %: C 68.02; H 6.38; N 4.69. C₁₇H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 67.76; H 6.36; N 4.65.

N-[1-(4-Метилфеноксиз)этокси]-3-нитробензамид (6h). Выход 45 мг (41%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1657 (C=O), 3199 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.80 (1H, уш. с, NH); 8.42 (1H, с, H-2 Ar); 8.36 (1H, д., ³*J*_{NH} = 8.1, H-4' Ar); 8.03 (1H, д., ³*J*_{NH} = 7.8, H-6 Ar); 7.63 (1H, д. д., ³*J*_{NH} = 8.1, ³*J*_{NH} = 7.8, H-5 Ar); 7.10 (2H, д., ³*J*_{NH} = 8.2, H-3',5' Ar); 6.96 (2H, д., ³*J*_{NH} = 8.2, H-2',6' Ar); 5.82 (1H, к., ³*J*_{NH} = 5.2, CH); 2.30 (3H, с, CH₃); 1.66 (3H, д., ³*J*_{NH} = 5.2, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 164.5 (C=O); 154.6 (C-1' Ar); 148.2 (C-3 Ar); 133.4 (C-1 Ar); 133.4 (C-6 Ar); 132.7 (C-4' Ar); 130.3 (C-3',5' Ar); 130.1 (C-5 Ar); 126.8 (C-4 Ar); 122.2 (C-2 Ar); 117.1 (C-2',6' Ar); 103.7 (CH); 20.6 (CH₃); 18.7

(CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –12.5 (NO₂); –211.8 (NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 316 [M]⁺ (1), 209 [M–4-МеС₆H₄O]⁺ (1), 208 [M–4-МеС₆H₄OH]⁺ (19), 165 [3-О₂NC₆H₄CONH]⁺ (7), 164 [3-О₂NC₆H₄NCO]⁺ (9), 135 [M–3-О₂NC₆H₄CONHO]⁺ (39), 108 [4-МеС₆H₄OH]⁺ (100), 107 [4-МеС₆H₄O]⁺ (39), 91 [С₆H₅Me]⁺ (13), 77 (13). Найдено, %: С 61.02; Н 5.31; N 9.04. С₁₆H₁₆N₂O₅. Вычислено, %: С 60.75; Н 5.10; N 8.86.

N-[1-(4-Нитрофенокси)этоксид]бензамид (6i). Выход 58 мг (55%). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1659 (C=O), 3202 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.91 (1H, уш. с, NH); 8.20 (2H, д, ³*J*_{HH} = 9.1, Н-3',5' Ar); 7.68 (2H, д, ³*J*_{HH} = 8.4, Н-2,6 Ph); 7.55 (1H, т, ³*J*_{HH} = 7.9, Н-4 Ph); 7.45 (2H, д, д, ³*J*_{HH} = 8.4, ³*J*_{HH} = 7.9, Н-3,5 Ph); 7.29 (2H, д, ³*J*_{HH} = 9.1, Н-2',6' Ar); 6.00 (1H, к, ³*J*_{HH} = 5.4, CH); 1.65 (3H, д, ³*J*_{HH} = 5.4, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 166.5 (C=O); 162.0 (C-1' Ar); 142.5 (C-4' Ar); 132.0 (C-4 Ph); 31.3 (C-1 Ph); 128.5 (C-3,5 Ph); 127.1 (C-2,6 Ph); 125.5 (C-3',5' Ar); 116.8 (C-2',6' Ar); 102.0 (CH); 17.9 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –11.8 (NO₂); –208.4 (NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 302 [M]⁺ (0.2), 166 [M–PhCONHO]⁺ (43), 164 [M–4-О₂NC₆H₄O]⁺ (43), 163 [M–4-О₂NC₆H₄OH]⁺ (58), 139 [4-О₂NC₆H₄OH]⁺ (62), 120 [PhCONH]⁺ (73), 119 [PhNCO]⁺ (76), 109 (28), 105 [PhCO]⁺ (44), 103 (15), 93 (17), 92 (21), 91 (54), 81 (15), 77 [Ph]⁺ (100). Найдено, %: С 59.39; Н 4.81; N 9.10. С₁₅H₁₄N₂O₅. Вычислено, %: С 59.60; Н 4.67; N 9.27.

4-Метокси-N-[1-(4-нитрофенокси)этоксид]бензамид (6j). Выход 71 мг (61%). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1652 (C=O), 3207 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.51 (1H, уш. с, NH); 8.20 (2H, д, ³*J*_{HH} = 9.3, Н-3',5' Ar); 7.68 (2H, д, ³*J*_{HH} = 8.7, Н-3,5 Ar); 7.21 (2H, д, *J*_{HH} = 9.3, Н-2',6' Ar); 6.91 (2H, д, ³*J*_{HH} = 8.7, Н-2,6 Ar); 3.85 (3H, с, OCH₃); 5.95 (1H, к, ³*J*_{HH} = 5.4, CH); 1.62 (3H, д, ³*J*_{HH} = 5.4, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 167.4 (C=O); 163.2 (C-4 Ar); 161.7 (C-1' Ar); 142.7 (C-4' Ar); 129.2 (C-3,5 Ar); 126.1 (C-3',5' Ar); 123.4 (C-1 Ar); 116.7 (C-2',6' Ar); 114.2 (C-2,6 Ar); 102.4 (CH); 55.6 (OCH₃); 18.4 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –11.8 (NO₂); –214.3 (NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 332 [M]⁺ (0.2), 194 [M–4-О₂NC₆H₄O]⁺ (15), 193 [M–4-О₂NC₆H₄OH]⁺ (100), 166 [M–4-МеОС₆H₄CONHO]⁺ (3), 150 [4-МеОС₆H₄CONH]⁺ (30), 149 [4-МеОС₆H₄NCO]⁺ (53), 139 [4-О₂NC₆H₄OH]⁺ (52), 135 [4-МеОС₆H₄CO]⁺ (22), 134 (99), 109 (38), 107 (12), 106 (74), 93 (13), 92 (15), 90 (11), 81 (24), 78 (44), 77 (22). Найдено, %: С 57.68; Н 4.75; N 8.63. С₁₆H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: С 57.83; Н 4.85; N 8.43.

3-Нитро-N-[1-(4-нитрофенокси)этоксид]бензамид (6k). Выход 24 мг (20%). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1668 (C=O), 3201 (NH). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₃CN), δ, м. д. (*J*, Гц): 10.05 (1H, уш. с, NH); 8.41 (1H, д, ⁴*J*_{HH} = 1.5, Н-2 Ar); 8.34 (1H, д, д, ³*J*_{HH} = 8.2, ⁴*J*_{HH} = 1.5, Н-4 Ar); 8.19 (2H, д, ³*J*_{HH} = 9.2, Н-3',5' Ar); 8.05 (1H, д, ³*J*_{HH} = 7.9, Н-6 Ar); 7.68 (1H, д, д, ³*J*_{HH} = 8.2, ³*J*_{HH} = 7.9, Н-5 Ar); 7.29 (2H, д, ³*J*_{HH} = 9.2, Н-2',6' Ar); 6.04 (1H, к, ³*J*_{HH} = 5.3, CH); 1.65 (3H, д, ³*J*_{HH} = 5.3, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN), δ, м. д.: 165.2 (C=O); 163.1 (C-1' Ar); 149.2 (C-3 Ar); 143.6 (C-4' Ar); 134.3 (уш. с, C-6 Ar); 131.1 (C-1,5 Ar); 127.4 (уш. с, C-4 Ar); 126.6 (C-3',5' Ar); 123.1 (уш. с,

C-2 Ar); 118.0 (C-2',6' Ar); 103.2 (CH); 19.8 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –9.9 (NO₂); –11.0 (3-NO₂); –216.0 (NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 209 [M–4-О₂NC₆H₄O]⁺ (6), 208 [M–4-О₂NC₆H₄OH]⁺ (54), 193 (38) 166 [M–3-О₂NC₆H₄CONHO]⁺ (10), 165 [3-О₂NC₆H₄CONH]⁺ (88), 164 [3-О₂NC₆H₄NCO]⁺ (100), 139 [4-О₂NC₆H₄OH]⁺ (79), 119 (46), 118 (44), 109 (59), 106 (12), 104 (12), 93 (22), 92 (12), 90 (76), 88 (66), 81 (31). Найдено, %: С 52.03; Н 3.58; N 11.95. С₁₅H₁₃N₃O₇. Вычислено, %: С 51.88; Н 3.77; N 12.10.

Синтез 1,4,2-диоксазолов 7a–f (общая методика). В СНCl₃ или МеСN растворяют 0.02 ммоль гидроксамата **6a–k** и оставляют при комнатной температуре до достижения достаточной концентрации диоксазола. Растворитель упаривают, остаток очищают колоночной хроматографией (силикагель, элюент СН₂Cl₂–Et₂O, 50:1). Полученные соединения – бесцветные жидкости.

5-Метил-3-фенил-1,4,2-диоксазол (7a). Выход 25 мг (76%). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1620 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.79 (2H, д, ³*J*_{HH} = 7.0, Н-2',6' Ph); 7.48 (1H, т, ³*J*_{HH} = 7.1, Н-4' Ph); 7.42 (2H, д, д, ³*J*_{HH} = 7.1, ³*J*_{HH} = 7.0, Н-3',5' Ph); 6.17 (1H, к, ³*J*_{HH} = 4.9, CH); 1.67 (3H, д, ³*J*_{HH} = 4.9, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 159.2 (C-3); 131.5 (C-4' Ph); 128.7 (C-3',5' Ph); 126.8 (C-2',6' Ph); 123.1 (C-1' Ph); 107.0 (C-5); 19.6 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –80.2 (C=N). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 163 [M]⁺ (50), 148 [M–CH₃]⁺ (16), 120 [PhCONH]⁺ (53), 119 [PhNCO]⁺ (80), 105 [PhCO]⁺ (11), 103 [PhCN]⁺ (9), 92 (10), 91 (90), 77 [Ph]⁺ (100), 65 (16), 64 (74), 63 (44). Найдено, %: С 66.06; Н 5.38; N 8.67. С₉H₉NO₂. Вычислено, %: С 66.25; Н 5.56; N 8.58.

5-Метил-3-(3-метоксифенил)-1,4,2-диоксазол (7b). Выход 28 мг (72%). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1603, 1580 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.39 (1H, д, д, д, ³*J*_{HH} = 7.7, ⁴*J*_{HH} = 1.7, ⁴*J*_{HH} = 1.3, Н-6' Ar); 7.34 (1H, д, д, ³*J*_{HH} = 8.1, ³*J*_{HH} = 7.7, Н-5' Ar); 7.32 (1H, д, д, ⁴*J*_{HH} = 2.7, ⁴*J*_{HH} = 1.7, Н-2' Ar); 7.04 (1H, д, д, д, ³*J*_{HH} = 8.1, ⁴*J*_{HH} = 2.7, ⁴*J*_{HH} = 1.3, Н-4' Ar); 6.18 (1H, к, ³*J*_{HH} = 4.8, CH); 3.84 (3H, с, OCH₃); 1.67 (3H, д, ³*J*_{HH} = 4.8, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 160.0 (C-3' Ar); 159.3 (C-3); 129.9 (C-5' Ar); 124.3 (C-1' Ar); 119.4 (C-6' Ar); 118.2 (C-4' Ar); 111.5 (C-2' Ar); 107.2 (C-5); 55.5 (OCH₃); 19.6 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –79.6 (C=N). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 193 [M]⁺ (57), 150 [3-МеОС₆H₄CONH]⁺ (29), 149 [3-МеОС₆H₄NCO]⁺ (62), 135 [3-МеОС₆H₄CO]⁺ (12), 133 [3-МеОС₆H₄CN]⁺ (9), 119 (44), 107 [3-МеОС₆H₄]⁺ (24), 106 (67), 91 (100), 90 (20), 78 (62). Найдено, %: С 62.26; Н 5.49; N 7.34. С₁₀H₁₁NO₃. Вычислено, %: С 62.17; Н 5.74; N 7.25.

5-Метил-3-(4-метоксифенил)-1,4,2-диоксазол (7c). Выход 28 мг (73%). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1618 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.73 (2H, д, ³*J*_{HH} = 8.9, Н-2',6' Ar); 6.94 (2H, т, ³*J*_{HH} = 8.9, Н-3',5' Ar); 6.13 (1H, к, ³*J*_{HH} = 5.0, CH); 3.85 (3H, с, OCH₃); 1.67 (3H, д, ³*J*_{HH} = 5.0, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 162.3 (C-4' Ar); 159.3 (C-3); 128.7 (C-2',6' Ar); 115.5 (C-1' Ar); 114.2 (C-3',5' Ar); 106.7 (C-5); 55.5 (OCH₃); 19.6 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –83.7 (C=N). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 193 [M]⁺ (85), 150 [4-МеОС₆H₄CONH]⁺ (27), 149

[4-MeOC₆H₄NCO]⁺ (57), 135 [4-MeOC₆H₄CO]⁺ (16), 134 (100), 133 [4-MeOC₆H₄CN]⁺ (20), 107 [4-MeOC₆H₄]⁺ (9), 106 (54), 90 (12), 78 (32). Найдено, %: С 61.95; Н 5.86; N 7.14. C₁₀H₁₁NO₃. Вычислено, %: С 62.17; Н 5.74; N 7.25.

3-(3-Бромфенил)-5-метил-1,4,2-диоксазол (7d). Выход 36 мг (75%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1619 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 7.94 (1H, д. д., ⁴J_{HH} = 2.3, ⁴J_{HH} = 1.7, H-2' Ar); 7.73 (1H, д. д. д., ³J_{HH} = 7.9, ⁴J_{HH} = 1.7, ⁴J_{HH} = 1.2, H-6' Ar); 7.63 (1H, д. д. д., ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{HH} = 2.3, ⁴J_{HH} = 1.2, H-4' Ar); 7.31 (1H, д. д., ³J_{HH} = 8.2, ³J_{HH} = 7.9, H-5' Ar); 6.20 (1H, к, ³J_{HH} = 4.8, CH); 1.68 (3H, д, ³J_{HH} = 4.8, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 155.6 (C-3); 134.5 (C-4' Ar); 130.8 (C-5' Ar); 129.6 (C-2' Ar); 125.6 (C-6' Ar); 125.2 (C-1' Ar); 122.6 (C-3' Ar); 107.3 (C-5); 19.9 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д.: -77.8 (C=N). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 241 [M]⁺ (41), 226 [M-CH₃]⁺ (12), 198 [3-BrC₆H₄CONH]⁺ (38), 197 [3-BrC₆H₄NCO]⁺ (52), 183 [3-BrC₆H₄CO]⁺ (3), 181 [3-BrC₆H₄CN]⁺ (6), 155 [3-BrC₆H₄]⁺ (20), 119 (9), 102 (13), 90 (100). Найдено, %: С 44.39; Н 3.36; N 5.85. C₉H₈BrNO₂. Вычислено, %: С 44.66; Н 3.33; N 5.79.

5-Метил-3-(3-фторфенил)-1,4,2-диоксазол (7e). Выход 32 мг (88%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 7.60 (1H, д. д. д., ³J_{HH} = 8.0, ⁴J_{HH} = 1.6, ⁴J_{HH} = 1.1, H-6' Ar); 7.49 (1H, д. д. д., ³J_{HF} = 9.3, ⁴J_{HH} = 2.7, ⁴J_{HH} = 1.6, H-2' Ar); 7.41 (1H, д. д. д., ³J_{HH} = 8.7, ³J_{HH} = 8.0, ⁴J_{HF} = 5.6, H-5' Ar); 7.20 (1H, д. д. д., ³J_{HH} = 8.7, ³J_{HF} = 8.3, ⁴J_{HH} = 2.7, ⁴J_{HH} = 1.1, H-4' Ar); 6.20 (1H, к, ³J_{HH} = 5.1, CH); 1.69 (3H, д, ³J_{HH} = 5.1, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д. (J, Гц): 162.6 (д, ¹J_{CF} = 247.5, C-3' Ar); 158.5 (д, J_{CF} = 3.3, C-3); 130.5 (C-5' Ar); 125.1 (C-1' Ar); 122.7 (C-6' Ar); 118.6 (C-4' Ar); 114.0 (C-2' Ar); 107.6 (C-5); 19.7 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д.: -78.0 (C=N). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 181 [M]⁺ (73), 166 [M-CH₃]⁺ (19), 138 [3-FC₆H₄CONH]⁺ (67), 137 [3-FC₆H₄NCO]⁺ (100), 123 [3-FC₆H₄CO]⁺ (8), 121 [3-FC₆H₄CN]⁺ (12), 110 (11), 109 (45), 95 [3-FC₆H₄]⁺ (60), 94 (9), 89 (20), 82 (44), 75 (23). Найдено, %: С 59.76; Н 4.35; N 7.62. C₉H₈FNO₂. Вычислено, %: С 59.67; Н 4.45; N 7.73.

5-Метил-3-(3-нитрофенил)-1,4,2-диоксазол (7f). Выход 38 мг (92%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1619 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 8.61 (1H, д. д., ⁴J_{HH} = 2.5, ⁴J_{HH} = 1.1, H-2' Ar); 8.35 (1H, д. д. д., ³J_{HH} = 8.3, ⁴J_{HH} = 2.5, ⁴J_{HH} = 1.4, H-4' Ar); 8.14 (1H, д. д. д., ³J_{HH} = 8.0, ⁴J_{HH} = 1.4, ⁴J_{HH} = 1.1, H-6' Ar); 7.65 (1H, д. д., ³J_{HH} = 8.3, ³J_{HH} = 8.0, H-5' Ar); 6.26 (1H, к, ³J_{HH} = 4.9, CH); 1.71 (3H, д, ³J_{HH} = 4.9, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 157.7 (C-3); 148.5 (C-3' Ar); 132.4 (C-6' Ar); 130.0 (C-5' Ar); 126.0 (C-4' Ar); 125.1 (C-1' Ar); 121.8 (C-2' Ar); 108.2 (C-5); 19.7 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д.: -76.8 (C=N); -13.8 (NO₂). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 208 [M]⁺ (77), 193 [M-CH₃]⁺ (62), 165 [3-O₂NC₆H₄CONH]⁺ (86), 164 [3-O₂NC₆H₄NCO]⁺ (100), 150 [3-O₂NC₆H₄CO]⁺ (8), 148 [3-O₂NC₆H₄CN]⁺ (4), 119 [3-O₂NC₆H₄]⁺ (49), 118 (55), 106 (13), 104 (13), 92 (11), 91 (12), 90 (87). Найдено, %: С 52.15; Н 4.02; N 13.62. C₉H₈N₂O₄. Вычислено, %: С 51.93; Н 3.87; N 13.46.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ¹H и ¹³C всех синтезированных соединений, а также ИК и масс-спектры некоторых синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

1. He, X.-L.; Ma, X.-R.; Yan, N.; Zhang, X.-W. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 433.
2. Frey, H.; Johann, T. WO Patent 2018138136 A1.
3. Xu, B.; Zhou, Y.; Sun, Y.; Zhao, Z.; Jing, D.; Yao, Y.; Zhou, Y. CN Patent 14262324 A.
4. Poutiainen, P. K.; Palvimo, J. J.; Hinkkanen, A. E.; Valkonen, A.; Vaisanen, T. K.; Laatikainen, R.; Pulkkinen, J. T. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 1064.
5. Bhat, A. R.; Athar, F.; Azam, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 926.
6. Wani, M. Y.; Athar, F.; Salauddin, A.; Agarwal, S. M.; Azam, A.; Choi, I.; Bhat, A. R. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 4742.
7. Zhao, Y.; Hu, Y.; Wang, C.; Wan, B. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3935.
8. Chen, M.; Sun, N.; Chen, H.; Liu, Y. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6324.
9. Couturier, M.; Tucker, J. L.; Proulx, C.; Boucher, G.; Dube, P.; Andresen, B. M.; Ghosh, A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4833.
10. Wang, Z. H.; Zhang, H. H.; Xu, P. F.; Luo, Y. C. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10128.
11. Johann, T.; Keth, J.; Bros, M.; Frey, H. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7009.
12. Jiang, H.; Yue, W.; Xiao, H.; Zhu, S. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2315.
13. Kaffy, J.; Pontikis, R.; Carrez, D.; Croisy, A.; Monneret, C.; Florent, J.-C. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 4067.
14. Zeng, Y. M.; Liu, F. M. *J. Heterocycl. Chem.* **2014**, *51*, 625.
15. Morrocchi, S.; Ricca, A.; Velo, L. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 331.
16. Geffken, D.; Froboese, J. *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.* **1994**, *336*, 550.
17. Nohira, H.; Inoue, K.; Hattori, H.; Okawa, T.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 664.
18. Geffken, D. *Arch. Pharm.* **1985**, *318*, 895.
19. Heindel, N. D.; Fives, W. P.; Carrano, R. A. *J. Pharm. Sci.* **1977**, *66*, 772.
20. Duarte, M. P.; Lobo, A. M.; Prabhakar, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7433.
21. Aghahosseini, H.; Ramazani, A.; Jalayer, N. S.; Ranjdoost, Z.; Souldozi, A.; Šlepokura, K.; Lis, T. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 22.
22. Voronkov, M. G.; Keiko, N. A.; Chuvashov, Yu. A.; Kalikhman, I. D.; Golovanova, N. I.; Vitkovskii, V. Yu. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1989**, *38*, 2114.
23. Katkevics, M.; Kukosha, T.; Lukevics, E. In *PATAI's Chemistry of Functional Groups*; Wiley, 2010, p. 1.
24. Arora, R.; Issar, U.; Kakkar, R. *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1105*, 18.
25. Larina, L. I. *Magnetochemistry* **2022**, *8*, 52.
26. Chirkina, E. A.; Larina, L. I. *Struct. Chem.* **2022**, *33*, 2023.