

**XIV МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ  
СТУДЕНТОВ-ХИМИКОВ**

**Синтез и некоторые свойства циклических  
N-алкокси-N-силоксиенаминов**

*исполнитель:*

студент IV курса ВХК РАН  
Лесив Алексей Валерьевич

*научный руководитель:*

д.х.н. профессор Иоффе С.Л.

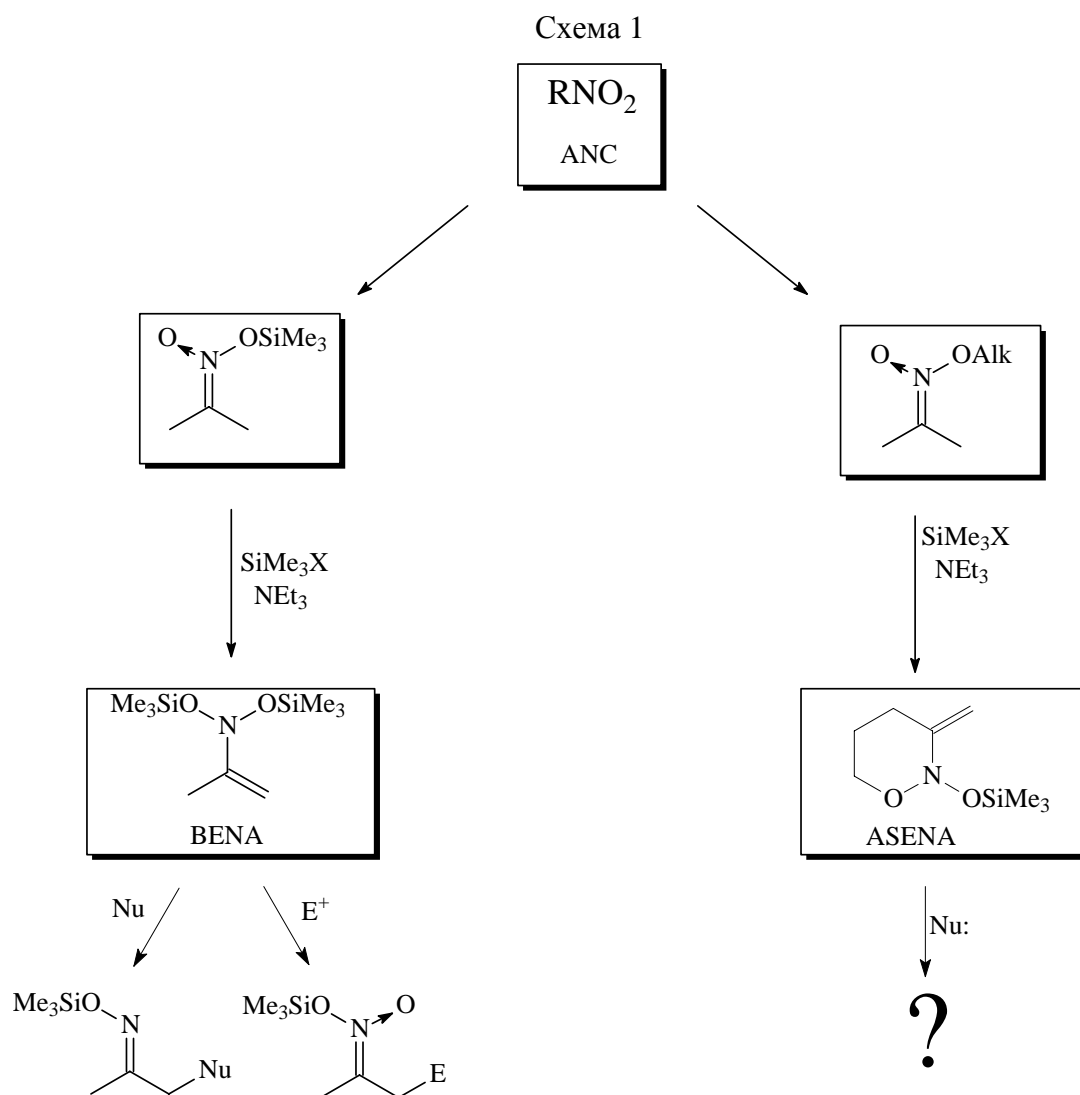
Работа выполнена в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН  
2003г.

## Содержание

Введение.....	3
Литературный обзор.....	4
Обсуждение результатов.....	9
Выводы.....	18
Список литературы.....	19
Приложение (экспериментальная часть).....	20

## Введение

Классическое рассмотрение химии алифатических нитросоединений (АНС) ограничивается химией самой нитрогруппы и связанного с ней атома углерода. Недавно в нашей лаборатории было показано, что двойное силилирование АНС приводит к образованию N,N-бис(силокси)енаминов (BENA)<sup>1</sup>, использование которых в органическом синтезе позволяет активировать β-атом исходных нитросоединений<sup>2</sup> (Схема 1).



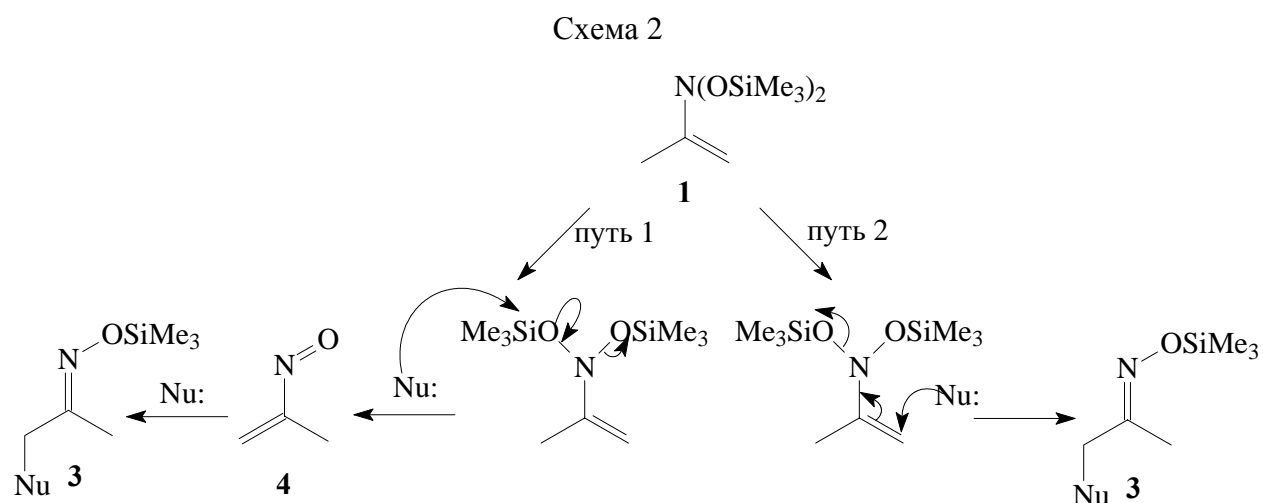
BENA обладают двойкой реакционной способностью: они могут реагировать как с электрофилами, так и с нуклеофилами. На настоящий момент в нашей лаборатории изучается общность реакции силилирования различных производных нитросоединений. Оказалось, что N,N-бисоксиенамины могут быть получены не только из силонитратов, но и их ближайших аналогов циклических шестичленных алкилнитратов. Целью настоящей работы стало исследование химии продуктов моносилилирования алкилнитратов – циклических N-алкокси-N-силоксиенаминов (ASENA), а именно изучение их взаимодействия с нуклеофилами.

Поскольку химия ASENA во многом напоминает химию BENA, в литературном обзоре рассмотрены данные по взаимодействию BENA с нуклеофилами.

## Литературный обзор

Несмотря на то, что формально BENA можно назвать енаминами, они реагируют только с очень активными электрофилами. С другой стороны BENA проявляют высокую реакционную способность по отношению к широкому кругу C- и N- нуклеофилов<sup>3</sup>, что опять же несвойственно классическим енаминам. Такое различие в реакционной способности объясняется высокой пирамидальностью атома азота, вследствие чего его неподеленная пара имеет повышенный s-характер и сопряжение с  $\pi$ -системой двойной связи становится неэффективным.

Двойная связь в BENA подвержена воздействию сразу двух факторов: незначительный вклад  $n$ - $\pi$  сопряжения и наличие сильного электроноакцепторного заместителя в лице N,N-бисоксиаминогруппы. Таким образом нельзя априори предсказать заряд на  $\beta$ -углеродном атоме (подробнее этот вопрос рассмотрен в работе). Из этого можно сделать вывод, что нуклеофилы могут присоединяться к BENA по двум механизмам: через нитрозоалкен (путь 1) и  $S_{N2'}$  (путь 2) (Схема 2)<sup>2</sup>.



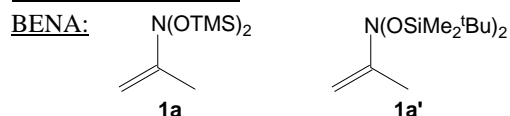
Feger и Simhen – первооткрыватели BENA – предположили механизм  $S_{N2'}$  для описания реакции BENA со вторичными аминами<sup>11</sup>. Однако дальнейшие исследования химии BENA во многом противоречили этому механизму<sup>9</sup>. Так, например, оказалось, что выходы и скорость реакции значительно повышаются, если вводить в реакцию с BENA наряду с основным нуклеофилом, еще один нуклеофил с высоким сродством к атому кремния (например, фторид анион)<sup>8</sup>. В ряде случаев такой подход позволял достигнуть достаточно высоких выходов с малоактивными нуклеофилами, которые

сами по себе с BENA не реагируют. Такой результат доказывает протекание реакции по первому пути.

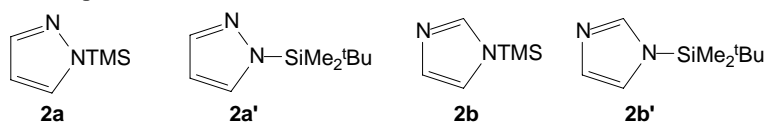
В то же время оставалось неясным, как реагируют с BENA сильные C- и N-нуклеофилы, такие как малонат анион, триметилсилилцианид, амины и азолы, которые могут вести реакцию как по первому, так и по второму пути. Для ответа на этот вопрос в группе проф. Иоффе было проведено детальное исследование взаимодействие триметилсилилазолов с BENA. На схеме 3 приведены основные результаты этого исследования<sup>3</sup>.

Схема 3

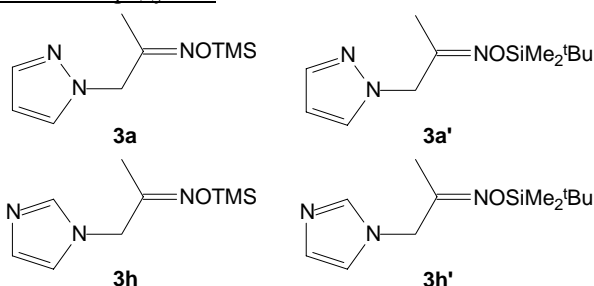
Исходные вещества:



N-TMS-производные:



Конечные продукты:

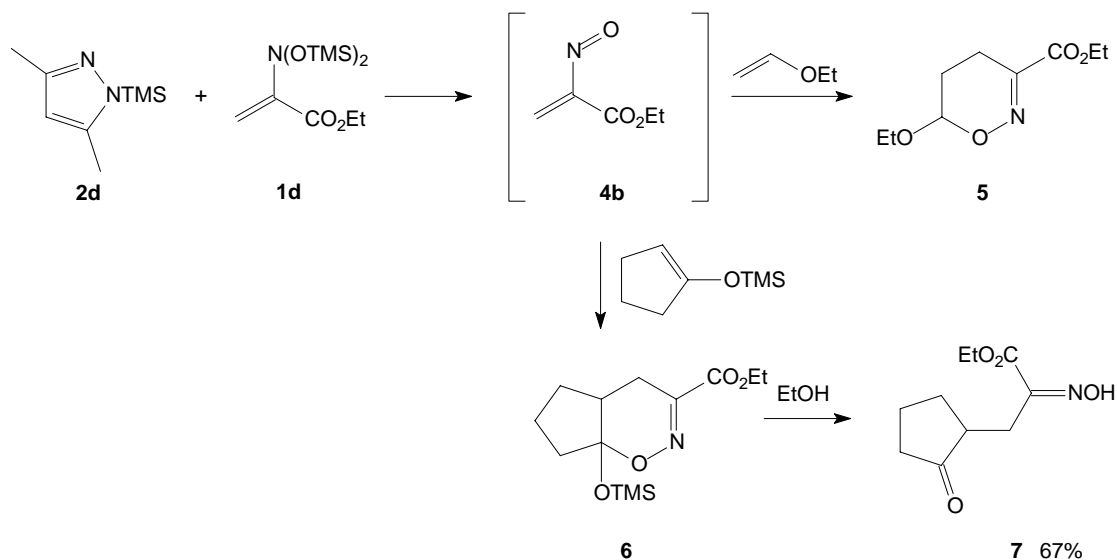


Номер	Исходные реагенты (соотн).	Условия (t = 20°C)	Катализатор (соотн. 1:добавка)	Индукционный период	Результат реакции (выход %%; ЯМР контроль)
1	<b>1a</b> + <b>2a</b> (1:1)	0.5 M в CDCl <sub>3</sub> 170h	-	-	нет реакции
2	<b>1a</b> + <b>2a'</b> (1:1)	без растворителя. 72h	-	-	нет реакции
3	<b>1a</b> + <b>2b</b> (1:1)	0.5 M sol. в CDCl <sub>3</sub> 1.7 h	-	1.5 h	<b>3h</b> (93)
4	<b>1a</b> + <b>2b</b> (1:1)	0.5 M sol. в CDCl <sub>3</sub> 1.4 h	<b>3h</b> (1:0.25)	1.2 h	<b>3h</b> (89)
5	<b>1a</b> + <b>2b</b> (1:1)	0.5 M sol. в CDCl <sub>3</sub> 0.3 h	Et <sub>3</sub> N (1:0.1)	0.15 h	<b>3h</b> (97)
6	<b>1a</b> + <b>2b</b> (1:1)	0.5 M sol. в петр. эфир 0.5h	Et <sub>3</sub> N (1:0.1)	без инд. периода	<b>3h</b> (85) <sup>a</sup>
7	<b>1a</b> + <b>2b'</b> (1:1)	0.5 M sol. в CDCl <sub>3</sub> 1.7 h	-	1.5 h	<b>3h</b> + <b>3h'</b> (96) (соотн. <b>3h:3h'</b> =1:9.3)
8	<b>1a</b> + <b>2b'</b> (1:1)	0.5 M sol. в CDCl <sub>3</sub> 24 h	Me <sub>2</sub> <sup>t</sup> BuSiCl (1:0.1)	-	<b>3h'</b> (97)
9	<b>1a'</b> + <b>2b</b> (1:1)	without sol.	-	-	нет реакции
10	<b>1a</b> + <b>2a</b> + <b>2b</b> (1:1:1)	0.5 M sol. в CDCl <sub>3</sub> 1.5 h	-	1.3	<b>3a</b> (27) and <b>3h</b> (63)
11	<b>1a</b> + N-метилимидазол (1:1)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 0.2h	-	-	продукты распада <b>1</b>

<sup>a)</sup> голубая окраска смеси.

Полученные данные свидетельствуют в пользу протекания реакции через нитрозоалкен **4**, кроме того, эксперименты с **1a'** указывают на невозможность протекания реакции по механизму  $S_N2$ . В ряде случаев нитрозоолефин удалось перехватить по реакции Дильса-Альдера (Схема 4)<sup>3</sup>.

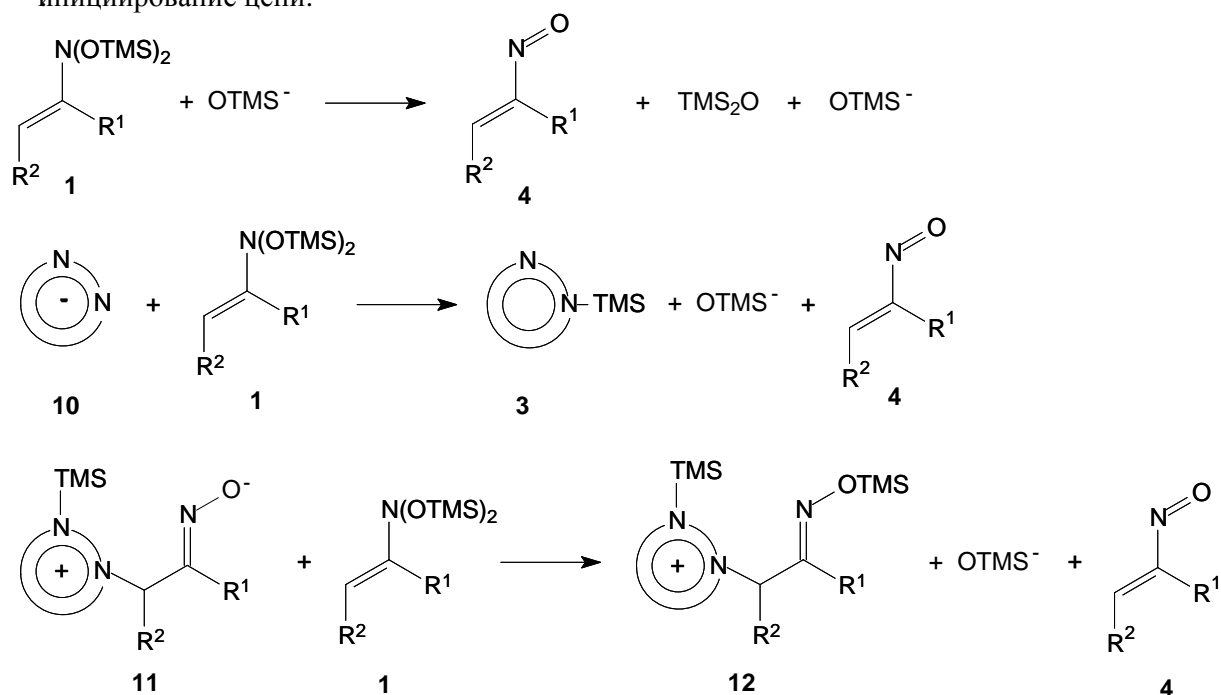
Схема 4



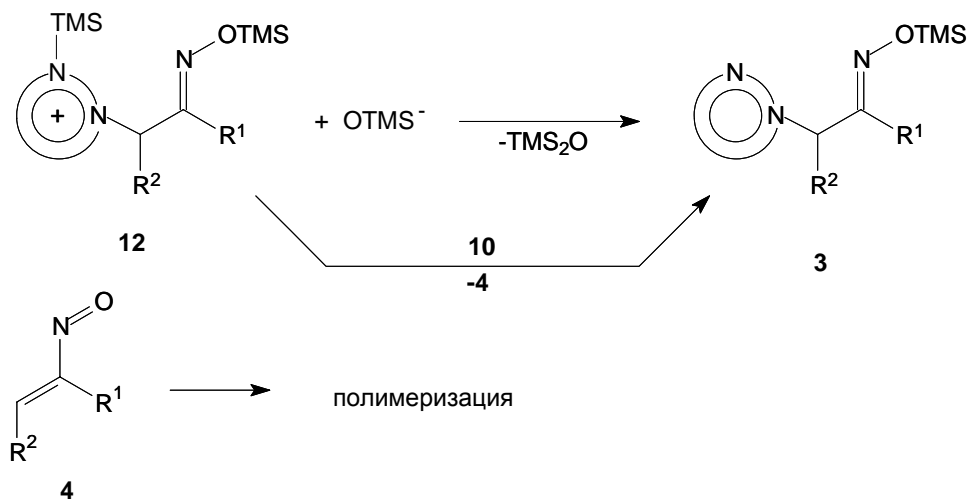
Более детальное исследование реакций кросс-сочетания нуклеофилов с BENA показало, что в действительности реакции имеют более сложный механизм, хотя ключевыми стадиями все равно остаются генерация нитрозоолефина **4**, и последующее его взаимодействие с нуклеофилом. Так, например, взаимодействие BENA с азолами протекает по цепному механизму (Схема 5).

### Схема 5

иницирование цепи:



Рост цепи:



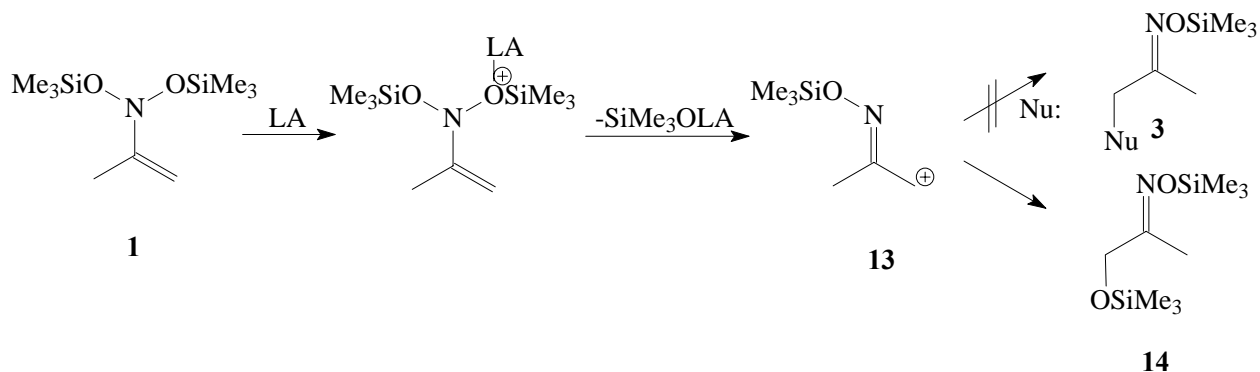
Как правило, выход конечного продукта в основном определяется именно тем, как будет генерироваться **4**. Это связано с тем, что нитрозоалкен очень реакционно-способная частица и легко полимеризуется, поэтому целесообразно поддерживать текущую концентрацию **4** крайне низкой. Оказалось, что этого можно достичь, если использовать для генерации нитрозоолефина триэтиламин<sup>10</sup>.

Следует отметить, что реакции кросс-сочетания ВЕНА с нуклеофилами очень чувствительны к наличию заместителя в транс-положении к бисоксаминогруппе. Так ВЕНА с интернальной двойной связью хорошо реагируют только с аминами, азолами и триметилсилилцианидом. Наличие карбоксильной группы в  $\alpha$ -положении к

бисоксиаминогруппе активирует BENA, в то же время BENA, содержащие карбоксильную группу в  $\beta$ -положении не удалось вовлечь ни в одну реакцию с нуклеофилами.

Особо следует отметить, что на настоящий момент в химии BENA не известно ни одной реакции, приводящей к образованию оксима **3**, проходящей через образование силилнитрозониевого катиона **13**, хотя такая схема реакции кажется достаточно вероятной (Схема 7)<sup>12</sup>.

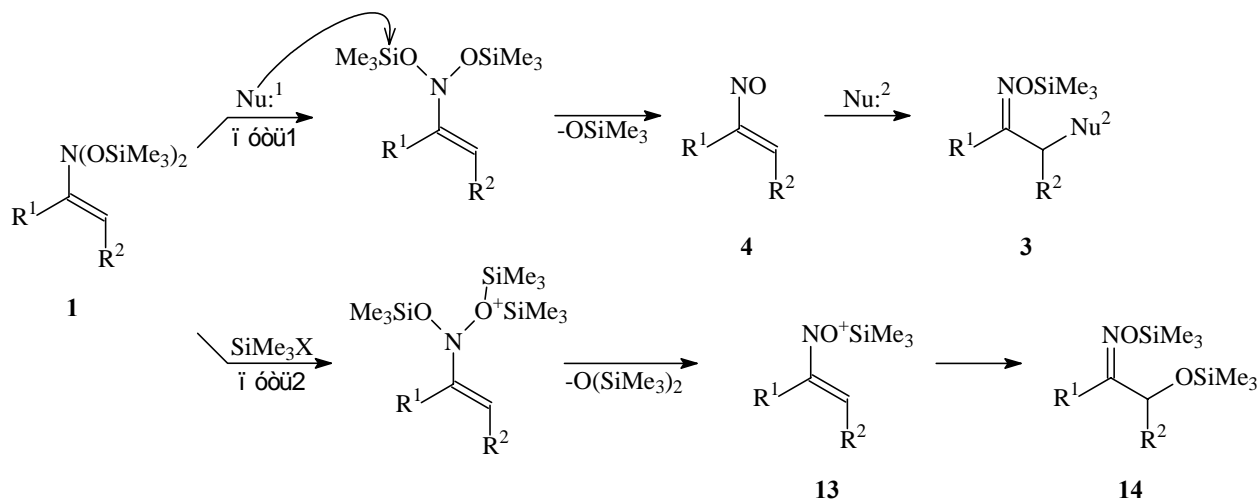
Схема 7



Вместо ожидаемого продукта **3** в реакции образуется  $\alpha$ -силоксиоксим **14**.

В работе авторы исследуют зависимость механизма, а соответственно и продуктов реакции, от силы силилирующего реагента (Схема 8). Оказалось, что оксимы **3** могут быть получены только при первом пути активации BENA. при реализации второго, электрофильного, пути активации BENA единственным продуктом становится продукт перегруппировки **14**.

Схема 8





Вообще говоря, продукт **14** очень часто получается как побочный в реакциях кросс-сочетания BENA. В то же время на настоящий момент времени нет данных о механизме его образования.

Таким образом, подводя итог вышесказанному можно сказать, что BENA зарекомендовала себя как удобный интермедиат для активации  $\beta$ -углеродного атома в нитросоединениях. При этом всех реакции кросс-сочетания BENA с нуклеофилами проходят через стадию образования нитрозоолефина.

## Обсуждение результатов

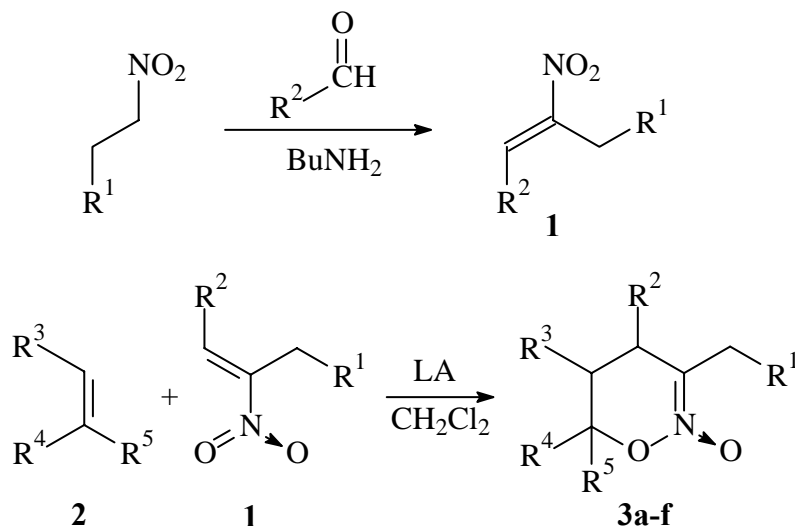
### *1. Синтез исходных алкилнитронатов.*

На настоящий момент известно три способа синтеза алкилнитронатов: реакция анионов нитросоединений с алкилирующими реагентами<sup>5</sup>, взаимодействие кислых нитропарафинов с диазометаном<sup>5</sup> и реакция 4+2 циклоприсоединения нитроолефинов к алкенам<sup>6</sup>. Именно последний способ использовался в настоящей работе, поскольку он позволяет достаточно легко и с высокими выходами получать функционализированные, а в ряде случаев даже оптически активные шестичленные алкилнитронаты **3** (ШАН), используя достаточно простые исходные субстраты<sup>7</sup>. Кроме того, циклические шестичленные алкилнитронаты (ШАН) обладают повышенной стабильностью.

Нами было разработано несколько методик, согласно которым можно получать целевые алкилнитронаты **3** с хорошими выходами (Схема 9). Отметим, что варьирование кислоты Льюиса и времени экспозиции позволяет проводить реакцию как стереоселективно, так и не селективно, что позволяет получать различные изомеры целевых ШАН, не сталкиваясь при этом с необходимостью синтеза труднодоступных Z-изомеров нитроалкенов **1**.

Алкилнитронаты **3** можно выделить в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии или дробной кристаллизации. Строение и конфигурация полученных продуктов были доказаны методами ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , с применением методик INEPT, NOE и NOISY и элементным анализом. Для одного из представителей было выполнено X-ray исследование.

Схема 9



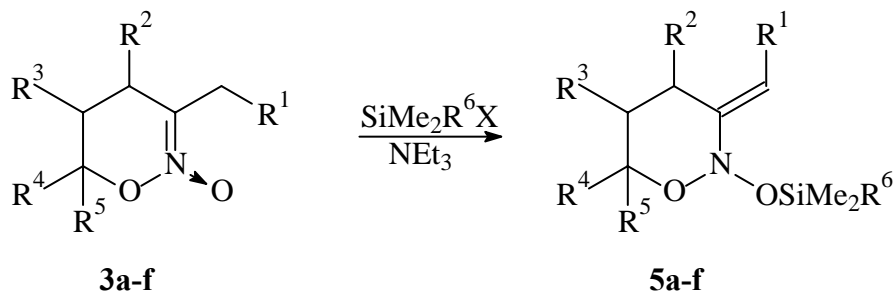
3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	LA	T, °C	Время	1:2	Выход
a*	H	4-OMe-Ph	H	H	OEt	SnCl <sub>4</sub>	-94	5 min	1:5	71%
a*	H	4-OMe-Ph	H	H	OEt	Ti(O-iPr) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78	1 h	1:2	45%
b**	H	4-OMe-Ph	H	H	OEt	Ti(O-iPr) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78	1 h	1:2	38%
c	H	Ph	H	Me	OMe	SnCl <sub>4</sub>	-94	5 min	1:2	71%
d	H	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	SnCl <sub>4</sub>	-94	5 min	1:2	92%
e	H	Ph	H	Me	Me	SnCl <sub>4</sub>	-94	5 min	1:3	74%
f	Me	Ph	H	Me	OMe	SnCl <sub>4</sub>	-94	5 min	1:2	57%

\* - *trans*\*\* - *cis*

## 2. Силилирование алкилнитронатов.

Оказалось, что прибавление к смеси ШАН и триэтиламина триметилсилилтрифлата (TMSOTf) приводит к количественному превращению **3d** в циклический N-алкокси-N-силоксиенамин (ASENA) **5d** уже за 20 минут при  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Однако выделить в чистом виде ASENA не удалось: концентрирование реакционной смеси приводит к спонтанному разложению продукта. Нами был разработан ряд препаративных методик с использованием которых можно селективно получать ASENA избегая побочных реакций, и выделять полученные продукты в чистом виде (Схема 10).

Схема 10



3	5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	X	Условия	Выход 5 %%
a*	a*	H	4-OMe-Ph	H	H	OEt	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	98%
b**	b**	H	4-OMe-Ph	H	H	OEt	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	98%
c	c	H	Ph	H	Me	OMe	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	97%
d	d	H	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	67%
d	d'	H	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	Et	Cl	MeCN, 20 <sup>0</sup> C, 72h	62%
d	d''	H	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	<sup>t</sup> Bu	OTf	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 1h	71%
e	e	H	Ph	H	Me	Me	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	95%
f	f	Me	Ph	H	Me	OMe	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	95%

\* - *trans*\*\* - *cis*

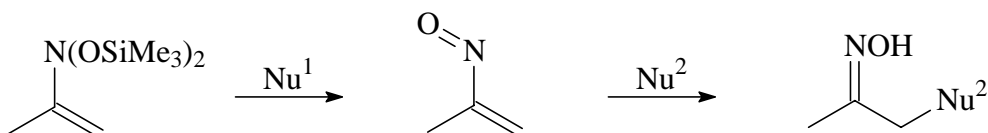
Заметим, что в отличие от депротонирования ШАН в отсутствие кислот Льюиса, использование силилирующего реагента кардинально изменяет направление реакции: отрыв протона происходит от метильной (метиленовой) группы в третьем положении цикла, даже в том случае если 4-протон активирован электронакцепторным паранитрофенильным заместителем. Проведение реакции в указанных условиях сохраняет конфигурацию оксазинового цикла. Отметим также, что силилирование алкилнитроната **3e** содержащего этильную группу в четвертом положении проходит стереоселективно и приводит к образованию только *E*-изомера по двойной связи.

Кристаллические ASENSA **5** были выделены в индивидуальном виде методом дробной кристаллизации. Строение и конфигурация полученных продуктов были доказаны методами ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si с применением методик INEPT, NOE и NOISY; элементным и рентгеноструктурным анализом.

### 3. Некоторые химические превращения ASENSA.

Как уже было отмечено ранее, BENA легко вступают в реакции кросс-сочетания с N-центрированными нуклеофилами по следующей схеме<sup>8,9,10</sup> (Схема 11).

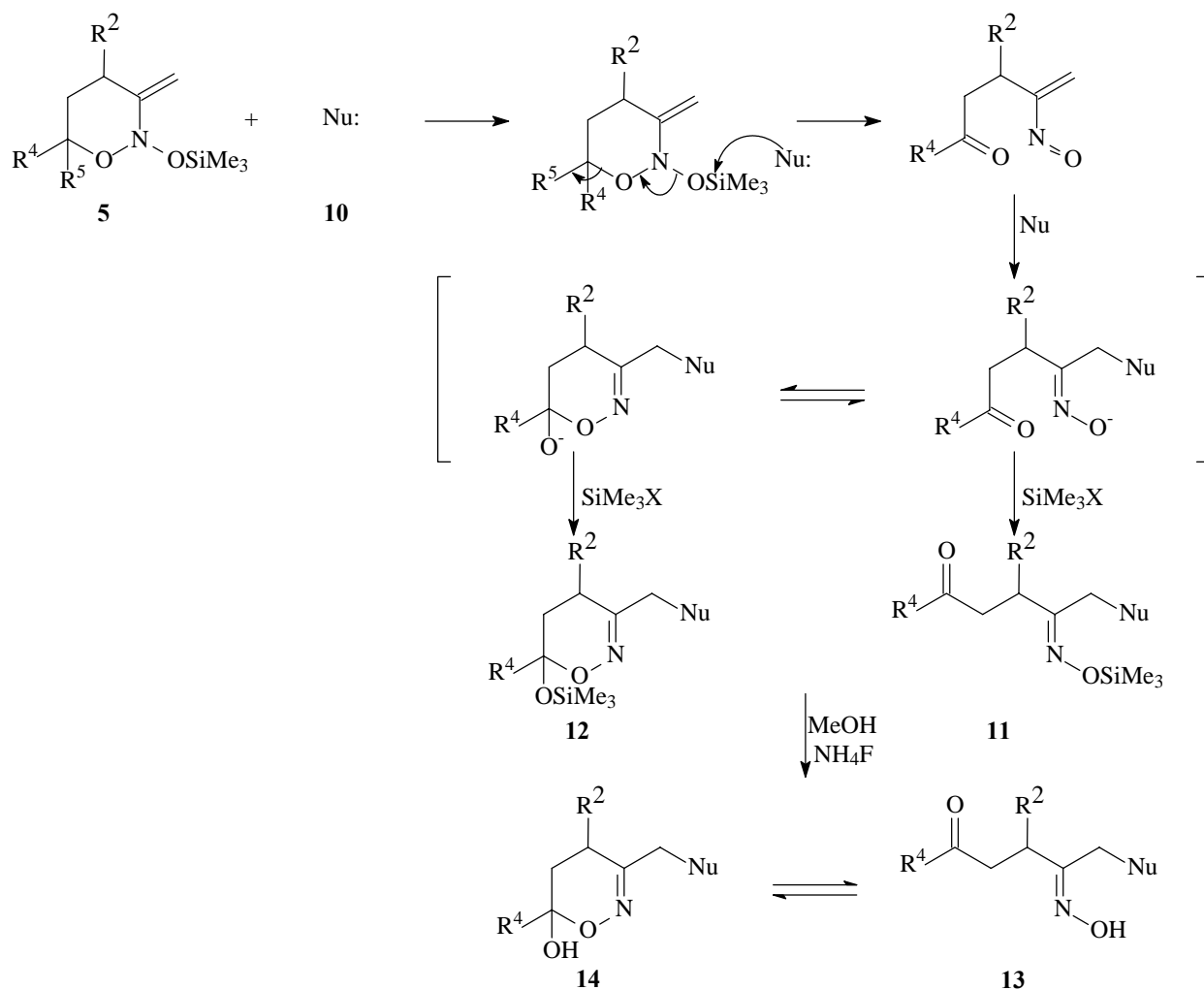
Схема 11



Логично было бы ожидать, что ASENA обладают схожими свойствами. Действительно, взаимодействие триметилсилильных производных азолов и морфолина с ASENA приводит к образованию  $\alpha$ -замещенных оксимов **13** либо оксазинов **14** (Схема 12).

Отметим, что если соотношение оксим : оксазин в конце реакции определяется термодинамикой, то вид силильного производного **11** или **12** образовавшегося после присоединения TMS-азола определяется кинетикой. Так, если после присоединения азола к нитрозоалкену триметилсилильная группа может легко мигрировать с азольного кольца на оксиминогруппу, то продуктом реакции будет производное **11**, если же триметилсилильная группа удалена от оксиминогруппы, то анион успевает циклизироваться, и продуктом реакции становится оксазин **12**. Возможность же перехода силильной группы определяется наличием атома азота во втором положении азола, поскольку именно в этом случае триметилсилилиная группа максимально сближена с кислородом оксиминогруппы. Так взаимодействие ASENA с триметилсилилпиразолом и триметилсилилтриазолом дают ациклические TMS-производные **11**, а реакция с триметилсилилимидазолом дает оксазин **12**.

Схема 12



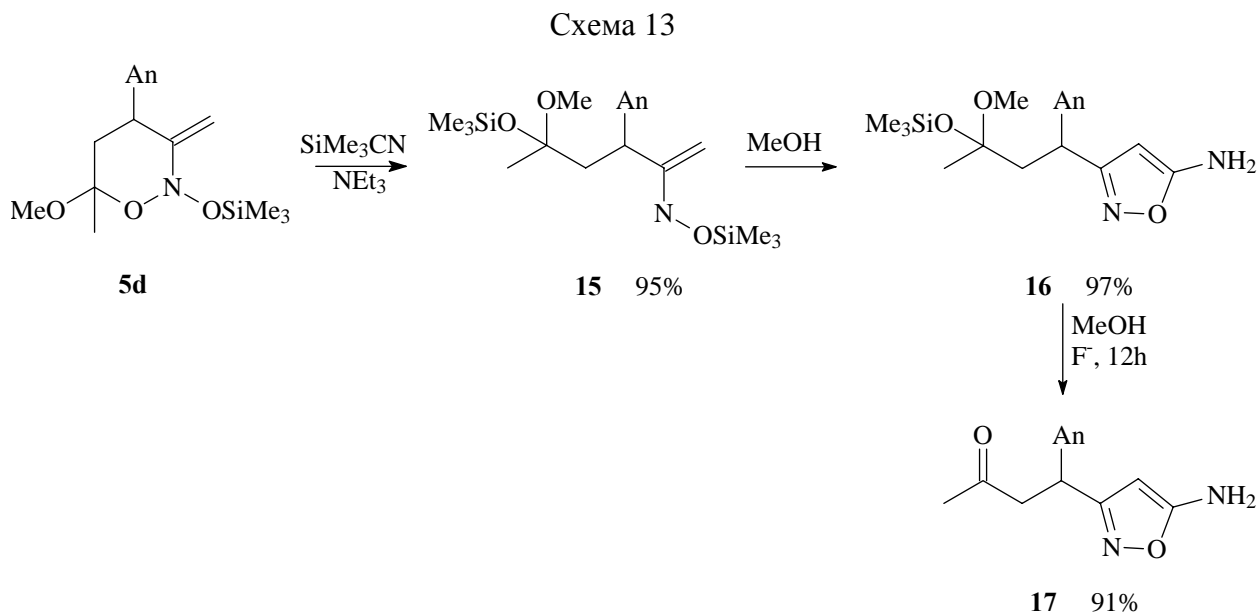
5	10	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Условия	TMS-производное		ОН-производное
						№	выход	выход
a	TMS-Imidazole	4-OMe-Ph	H	OEt	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20-40 <sup>0</sup> C, 3 h	12a	85%	91%
b	TMS-Imidazole	4-OMe-Ph	H	OEt	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20-40 <sup>0</sup> C, 3 h	12a	80%	91%
d	TMS-Imidazole	4-OMe-Ph	Me	OMe	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20-40 <sup>0</sup> C, 3 h	12b	87%	85%
d	TMS-Pyrazole	4-OMe-Ph	Me	OMe	NEt <sub>3</sub> , 20 <sup>0</sup> C, 24 h	11c	74%	97%
d*	TMS-1,2,3-Triazole	4-OMe-Ph	Me	OMe	20 <sup>0</sup> C, 24 h	11d	42%	92%
d'***						11d	35%	71%
d*	TMS-1,2,3-Triazole	4-OMe-Ph	Me	OMe	NEt <sub>3</sub> , 20 <sup>0</sup> C, 24 h	12d	47%	86%
d'***						12d	38%	78%
c	Morph	Ph	Me	OMe	20 <sup>0</sup> C, 24 h	-	-	60%
d	Morph	4-OMe-Ph	Me	OMe	20 <sup>0</sup> C, 24 h	-	-	83%

\*-Nu = 1,2,3-triazol-1-yl; \*\*-Nu = 1,2,3-triazol-2-yl.

Согласно вышесказанному, присоединение азолил-аниона к ASENA должно приводить к образованию производного 12d. Действительно, добавление к

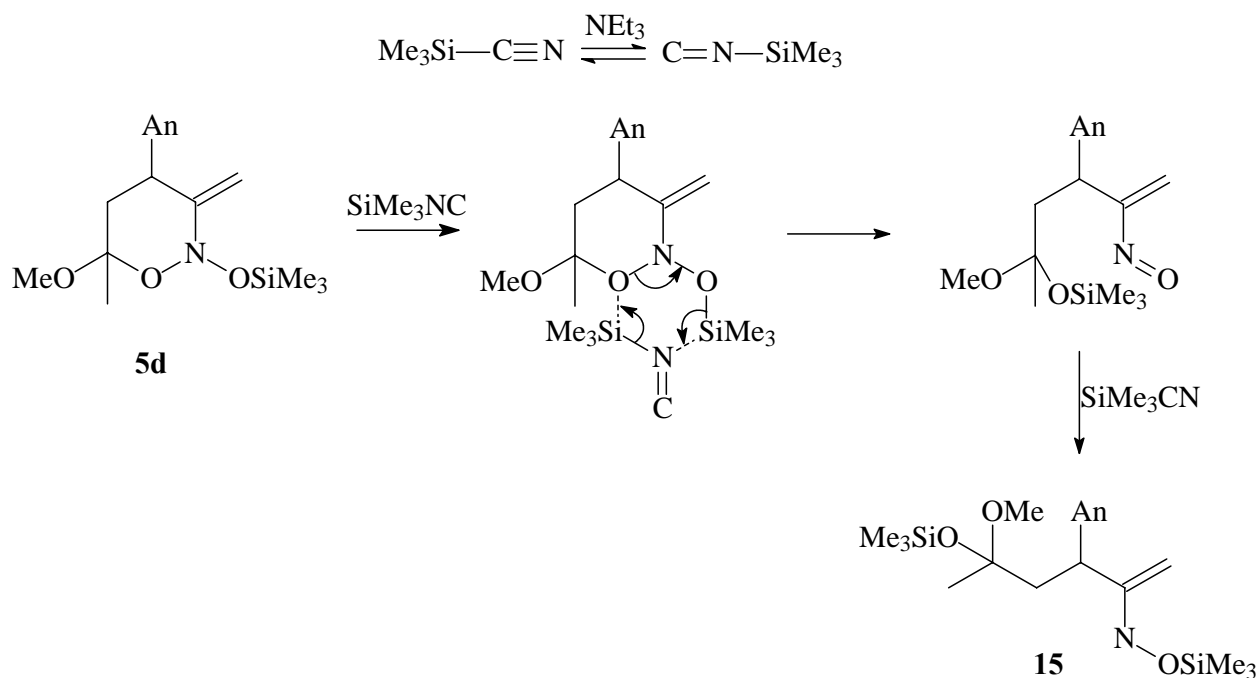
реакционной смеси **5d** + **10c** триэтиламина приводит к образованию более реакционноспособного триазолил аниона и продуктом реакции становится не оксим **11d**, а оксазин **12d**.

Триметилсилилцианид реагирует с ASENA несколько иначе. Вместо ожидаемого оксима **11** или оксазина **12**, в результате реакции получается силилметилкеталь **15**, гидролиз которого приводит сперва к образованию моносилильного аминоксазола **16**, а затем полностью десилилированного продукта **17** (Схема 13).



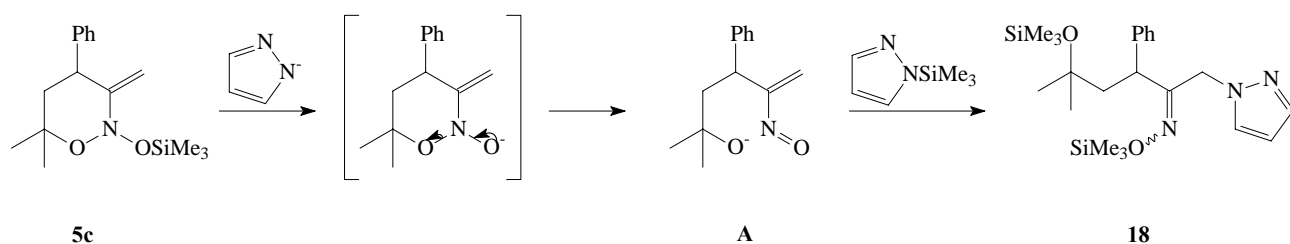
Для объяснения этого факта, мы решили проварьировать объем триалкилсилильной группы в ASENA. Оказалось, что TBS-ASENA **5d''** не реагирует с триметилсилилцианидом, а  $\text{SiMe}_2\text{Et}$ -ASENA **5d'** гладко реагирует с избытком TMSCN, однако продукт реакции **15**, не содержит  $\text{SiMe}_2\text{Et}$ -группы. Это позволяет предположить нам следующий механизм реакции (Схема 14).

Схема 14



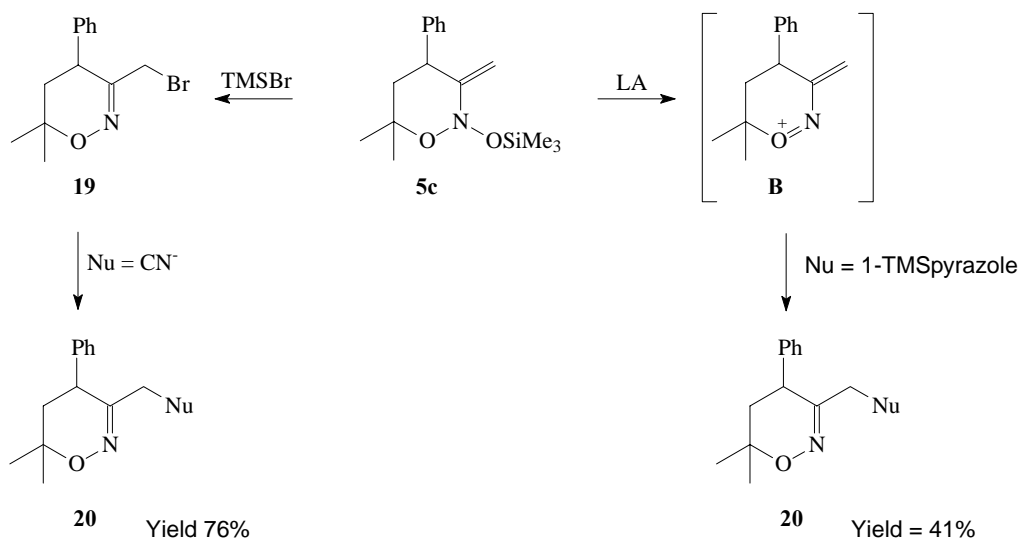
Рассмотренные выше реакции ASENA с нуклеофилами очень напоминают химические свойства BENA. Во всех реакциях на первой стадии из ASENA генерируется нитрозоолефин А, образование которого сопровождается раскрытием оксазинового цикла – очень удобной матрицы для построения различных биологически активных молекул. Так, например, взаимодействие ASENA, не содержащих алкоксильный заместитель в шестом положении оксазинового цикла, с нуклеофилами должно неизбежно приводить к образованию линейных продуктов (Схема 15).

Схема 15



А можно ли провести реакцию так, что бы оксазиновый цикл сохранялся? Мы разработали две различных схемы реакции кросс-сочетания, приводящих к такому результату (Схема 16).

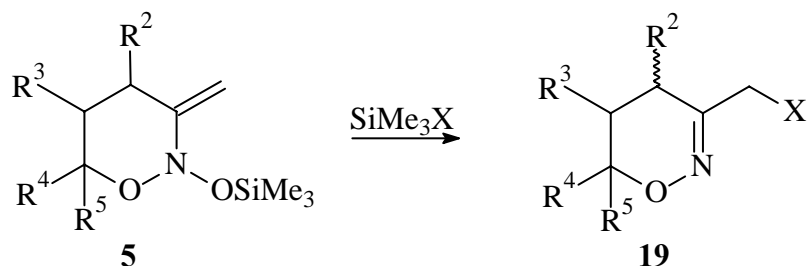
Схема 16



Обе реакции протекают через алкилнитрозониевый катион. Следует особо отметить, что подобных реакций, проходящих через силанитрозониевый катион в химии BENA не известно.

Нами было разработано несколько методик, позволяющих проводить превращение **5** в **19** с хорошими выходами.

Схема 17

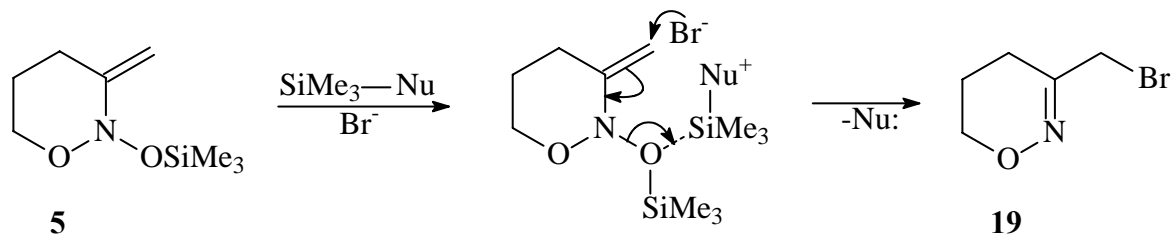
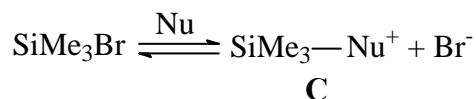


5,19	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X	Условия	cis:trans	Выход
<b>c</b>	Ph	H	Me	OMe	Br	MeCN, -30 <sup>0</sup> C, 0.5 h	trans	80%
<b>d</b>	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	Br	MeCN, -30 <sup>0</sup> C, 0.5 h	trans	74%
<b>d</b>	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 0 <sup>0</sup> C, 1 h	trans	70%
<b>d</b>	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	Cl	MeCN, 0 <sup>0</sup> C, 24 h	trans	81%
<b>g</b>	4-OMe-Ph	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	H	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20 <sup>0</sup> C, 2 h	cis	66%

Наблюдаемым нами закономерностям отвечает следующий механизм реакции. На первой стадии силилирующий реагент обратимо реагирует с находящимся в реакционной смеси основанием с образованием комплекса **C**, который затем отщепляет триметилсилилокси группу в молекуле ASENA, а образующийся алкилнитрозониевый катион затем реагирует с галогенид-анионом, давая конечный продукт **19** (Схема 18).



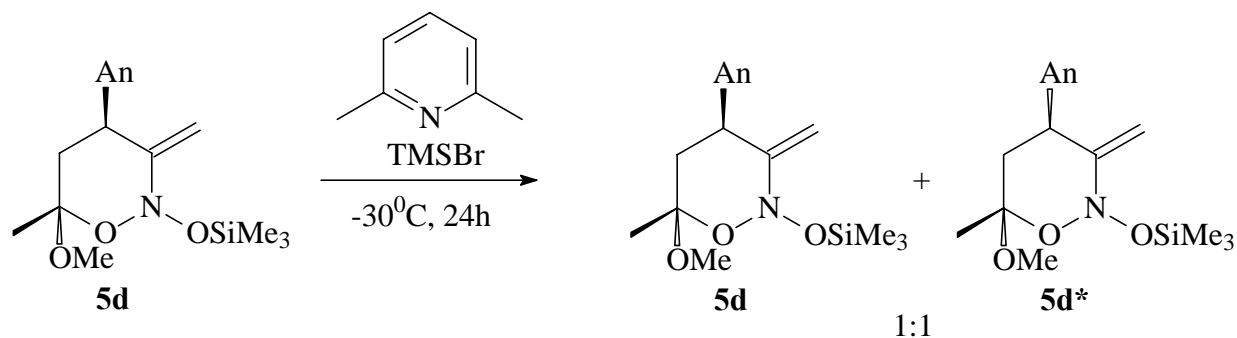
Схема 18



Мы полагаем, что реакция с триметилсилилпиразолом проходит по аналогичному механизму.

Отметим, что в ряде случаев реакция сопровождается изомеризацией оксазинового цикла. Это можно объяснить большей нуклеофильностью эндоциклического кислорода. Так, кислота Льюиса, в роли которой способен выступать силилирующий реагент, может садиться на кислород, что будет приводить к раскрытию цикла, и, как следствие, изомеризации оксазинового кольца. В пользу этого говорит тот факт, что действие системой TMSBr / лутидин при  $-30^\circ\text{C}$  на ASENA приводит к изомеризации последней (схема 19).

Схема 19



## **Выводы**

1. В результате проделанной работы изучено взаимодействие циклических N-алкокси-N-силоксиенаминов с N- и C- нуклеофилами.
2. Предложен и экспериментально подтвержден механизм кросс-сочетания ASENA с нуклеофилами.
3. Проведено сравнение химических свойств ASENA с их ближайшими аналогами N,N-бис(силокси)енаминами (BENA).

## Список литературы

1. A.D. Dilman, A.A. Tishkov, I.M. Lyapkalo, S.L. Ioffe, V.V. Kachala, Yu.A. Strelenko, V.A. Tartakovsky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **2000**, 2926.
2. A.V. Lesiv, S.L. Ioffe, Yu.A. Strelenko, V.A. Tartakovsky, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3489.
3. V.A. Tartakovsky, S.L. Ioffe, A.D. Dilman, A.A. Tishkov, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 1936 (Engl. ed); **2001**, *50*, 1850 (Russ ed).
4. A.D. Dilman, S.L. Ioffe, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3196.
6. S.E. Denmark, A. Thorarensen, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 137.
7. D. Seebach, I.M. Lyapkalo, R. Dahinden, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1829.
8. A.D. Dilman, A.A. Tishkov, I.M. Lyapkalo, S.L. Ioffe, Yu.A. Strelenko, V.A. Tartakovsky, *Synthesis*, **1998**, 181.
9. L.M. Makarenkova, I.V. Bliznets, S.L. Ioffe, Yu.A. Strelenko, V.A. Tartakovsky, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 1261 (Engl. ed); **2000**, *49*, 1265 (Russ. ed).
10. A.V. Lesiv, S.L. Ioffe, Yu.A. Strelenko, I.V. Bliznets, V.A. Tartakovsky, *Mend. Commun.* **2002**, 99.
11. H.Feger, G. Simchen, *Lieb. Ann. Chem*, **1986**, 1456.
12. Дильман А.Д. Диссертационная работа на соискание звания кандидат химических наук, ИОХ РАН, **2001**
13. Simchen, G., Kober, W. S. *Synthesis* **1976**, 259.
14. Hoover, F. W., Hass, H. B. *J. Org. Chem.* 1947, *12*, 501.

## Приложение (экспериментальная часть)

### Экспериментальная часть

Все реакции проводились в высушенной при (150 °С) стеклянной посуде в инертной атмосфере сухого Ar. Следующие растворители и реагенты были перегнаны над осушающими реагентами: диэтиловый эфир (натрий, бензофенон), метанол (Mg(OMe)<sub>2</sub>), триэтиламин и пиридин (CaH<sub>2</sub>), морфолин и хлористый метилен (CaH<sub>2</sub>), тетрахлорид титана (CaH<sub>2</sub>), тетраизопропоксид титана и тетрахлорид олова (CaH<sub>2</sub>), гексан, этилвиниловый эфир и 2-метоксипропен (Na), циклогексен (Na).

ЯМР-спектры были зафиксированы на Bruker AM-300 приборах. Химические сдвиги приведены в ppm (δ); мультиплеты описаны как s (синглет), d (дублет), t (триплет), q (квартет), m (мультиплет) and br (уширенный). Константы спин-спинового взаимодействия, *J*, приведены в герцах.

Элементные анализы были выполнены в лаборатории аналитической химии ИОХ РАН и аналитическом центре Московского Химического лица.

Точка плавления (mp) была определена на аппарате Томаса – Холлера.

Аналитическая тонкослойная хроматография была выполнена на пластинках Merk silica gel plates с индикатором QF-254.

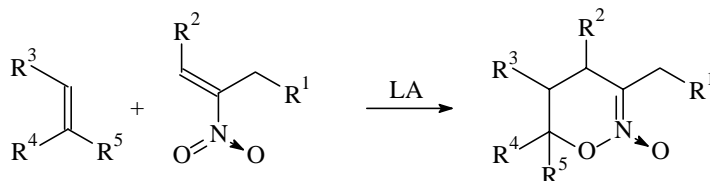
Все растворители для хроматографии и экстракции использовались со степенью чистоты Ч после перегонки над осушителями: гексан и этилацетат (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), эфир (NaOH). Колоночная хроматография была выполнена на силикагеле Merk Kieselgel 60.

### Реагенты

Следующие химические реагенты использовались без дополнительной очистки: *трет*-бутилдиметилсилилхлорид (Gelest and Akros), триметилсилилхлорид (Aldrich), триметилсилилбромид (Fluka), этилдиметилсилилхлорид (Fluka), трифторметансульфо кислота (Aldrich), нитроэтан (Aldrich), 1-нитропропан (Aldrich), бензальдегид (Acros), анисовый альдегид (Aldrich), имидазол (Aldrich), пиразо (Aldrich), 1,2,3-триазол (Aldrich), NaCN (Aldrich).

По литературным методикам были получены следующие реагенты: триметилсилилтрифлат,<sup>13</sup> третбутилдиметилсилилтрифлат<sup>13</sup>, β-метил-β-нитростирол,<sup>14</sup> β-метил-β-нитро-4-метоксистерол.<sup>14</sup>

### Синтез алкилнитронатов 3.



3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	nitro:ene:LA	C(nitro)	Время	T, °C	Выход
a*	H	4-OMe-Ph	H	H	OEt	1:2:1.1	0.13 M	5 min	-94	71%
b	H	Ph	H	Me	OMe	1:2:1.2	0.2 M	5 min	-94	71%
c	H	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	1:2:1.2	0.2 M	5 min	-94	92%
d	H	Ph	H	Me	Me	1:5:1.2	0.2 M	5 min	-94	60%
e	Me	Ph	H	Me	OMe	1:2:1.2	0.2 M	5 min	-94	57%

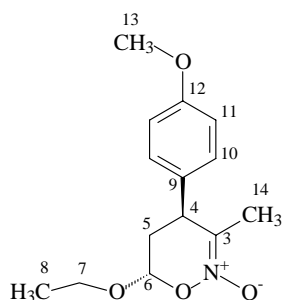
\* - *trans*

**Method A:** К раствору нитроалкена (10 ммол) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> указанной в таблице концентрации в атмосфере сухого аргона при -78<sup>0</sup>С одновременно прибавили SnCl<sub>4</sub>. Выдержали 5 минут при той же температуре. При интенсивном перемешивании прибавили указанное количество алкена, так что бы температура реакционной смеси соответствовала указанной в таблице. Выдержали при той же температуре и перенесли в систему AcOEt (150 мл), нас. р-р NaHCO<sub>3</sub> (50 мл)<sup>1</sup>. Водный слой промыли 3 раза AcOEt (50 мл). Объединенный органический слой промыли 3 раза нас. р-р NaHCO<sub>3</sub> (50 мл), Brine. Сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Упарили. **1a-f** перекристаллизовали из Et<sub>2</sub>O. **1g** перекристаллизовали из EtOAc:Pe=1:1. Остаток упарили и перекристаллизовали еще раз из того же растворителя.

<sup>1</sup>Для **3a**, после прибавления этилвинилового эфира реакционную смесь выдержали 5 минут и не поднимая температуры прибавили 0.5 M раствор NaOH в MeOH (100 мл). Далее реакционную смесь разделяли согласно методике.

**Method B:** К раствору Ti(Oi-Pr)<sub>4</sub> (4 ммол, 1.20 мл) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 мл) в атмосфере сухого аргона при 0<sup>0</sup>С медленно прибавили TiCl<sub>4</sub> (4 ммол, 0.44 мл). Выдержали при перемешивании 30 минут при той же температуре. Реакционную массу прибавили к раствору нитроалкена (2 ммол, 390 мг) и этилвинилового эфира (4 ммол, 0.38 мл) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 мл) при -78<sup>0</sup>С. Выдержали 1 час при перемешивании при -78<sup>0</sup>С. Не поднимая температуры прибавили 0.5 N р-р NaOH в MeOH (16 мл). Смесь перенесли в систему CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

(100 мл), 0.1 N p-p NaOH (40 мл), нас. p-p Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (60 мл). Водный слой промыли 2 раза CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 мл). Объединенный органический слой промыли 2 раза 0.1 N p-p NaOH (100 мл), brine. Сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Упарили. Хроматографировали на силикагеле. R<sub>f</sub><sup>транс</sup> = 0.21 (EtOAc:Pe=1:1), R<sub>f</sub><sup>цис</sup> = 0.12 (EtOAc:Pe=1:1). Получили 240 мг (45%) транс изомера **3a** и 200 мг (38%) цис изомера **3a'**.



**Данные для 3a:**

mp: 103-105 °C (hexane/EtOAc, 1/1)

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

1.27 (t, *J* = 7.0, 3 H, H<sub>3</sub>C(8)), 1.84 (d, *J* = 1.7, 3 H, H<sub>3</sub>C(14)), 2.09 (ddd, *J* = 2.9, 11.1, 13.8, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.24 (ddd, *J* = 2.1, 7.4, 13.8, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.72 (qd, *J* = 7.0, 9.9, 1 H, H<sub>2</sub>C(7)), 3.80 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(13)), 3.82 (ddd, *J* = 1.7, 7.4, 11.1, 1 H, HC(4)), 4.06 (qd, *J* = 7.0, 9.9, 1 H, H<sub>2</sub>C(7)), 5.35 (dd, *J* = 2.9, 2.1, 1 H, HC(6)), 6.87 (dd, *J* = 2.5, 6.6, 2 H, HC(10)), 7.10 (dd, *J* = 2.5, 6.6, 2 H, HC(11)).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

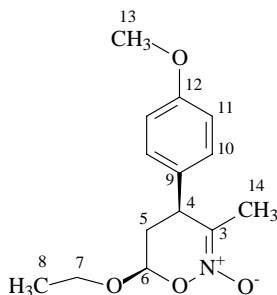
15.1 (C(14)), 17.5 (C(8)), 34.5 (C(5)), 39.8 (C(4)), 55.3 (C(13)), 64.9 (C(7)), 101.0 (C(6)), 114.6 (C(10)), 123.4 (C(3)), 129.0 (C(11)), 132.0 (C(9)), 159.0 (C(12)).

TLC: R<sub>f</sub> 0.21 (hexane/EtOAc, 1/1) [UV]

Элементный анализ: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (265.31)

Вычислено: C, 63.38; H, 7.22; N, 5.28 %

Найдено: C, 63.44; H, 7.29; N, 5.21 %



**Данные для 3a':**

mp: 101-103 °C (hexane/EtOAc, 1/1)

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

1.24 (t, *J* = 7.0, 3 H, H<sub>3</sub>C(8)), 1.85 (d, *J* = 1.7, 3 H, H<sub>3</sub>C(14)), 2.06 (ddd, *J* = 5.4, 7.0, 14.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.52 (ddd, *J* = 4.1, 8.3, 14.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.68 (m, 2 H, HC(4) and H<sub>2</sub>C(7)), 3.79 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(13)), 4.08 (qd, *J* = 7.0, 9.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(7)), 5.35 (dd, *J* = 5.4, 4.1, 1 H, HC(6)), 6.85 (dd, *J* = 2.5, 6.6, 2 H, HC(10)), 7.13 (dd, *J* = 2.5, 6.6, 2 H, HC(11))

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

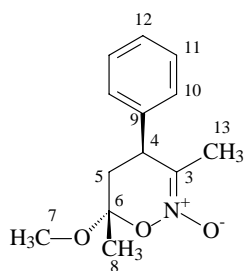
15.0 (C(14)), 17.1 (C(8)), 35.4 (C(5)), 41.5 (C(4)), 55.3 (C(13)), 65.4 (C(7)), 102.2 (C(6)), 114.2 (C(10)), 124.5 (C(3)), 129.5 (C(11)), 131.9 (C(9)), 158.9 (C(12))

TLC: R<sub>f</sub> 0.12 (hexane/EtOAc, 1/1) [UV]

Элементный анализ: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (265.31)

Вычислено: C, 63.38; H, 7.22; N, 5.28 %

Найдено: C, 63.70; H, 7.45; N, 5.54 %



**Данные для 3b:**

**mp:** 78-79 °C (Et<sub>2</sub>O)

**<sup>1</sup>H ЯМР:** (300.13 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

1.51 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(8)), 1.83 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(13)), 1.94 (dd, *J* = 13.6, 11.8, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.29 (dd, *J* = 13.6, 7.7, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.47 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 3.82 (dd, *J* = 11.8, 7.7, 1 H, HC(4)), 7.13 and 7.21-7.38 (2 m, 5 H, 2 HC(10), 2 HC(11), 1 HC(12)).

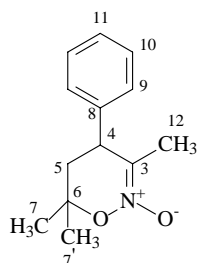
**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

17.4 (C(13)), 20.9 (C(8)), 40.3 (C(5)), 42.1 (C(5)), 50.2 (C(7)), 103.9 (C(6)), 122.7, 127.6, 127.9, 129.1 (C(9), C(10), C(11), C(12)), 140.1 (C(3)).

**Элементный анализ:** C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (235.28)

Вычислено: C, 66.36; H, 7.28; N, 5.95 %

Найдено: C, 66.15; H, 7.49; N, 5.79 %



**Данные для 3c:**

**mp:** 93-95 °C (Et<sub>2</sub>O)

**<sup>1</sup>H ЯМР:** (300.13 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

1.39 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 1.45 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7')), 1.85 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(12)), 1.94 (dd, *J* = 13.8, 11.2, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.12 (dd, *J* = 13.8, 7.9, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.67 (dd, *J* = 11.2, 7.9, 1 H, HC(4)), 7.13 and 7.21-7.38 (2m, 5 H, 2 HC(9), 2 HC(10), 1 HC(11)).

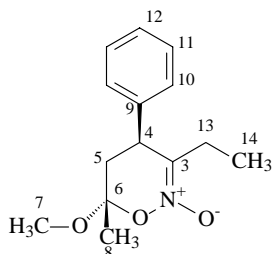
**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

17.3 (C(12)), 22.1 and 27.8 (C(7) and C(7')), 41.6 (C(4)), 43.2 (C(5)), 81.2 (C(6)), 121.9, 127.6, 127.8, 129.1 (C(8), C(9), C(10), C(11)), 140.2 (C(3)).

**Элементный анализ:** C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (219.28)

Вычислено: C, 71.21; H, 7.81; N, 6.39 %

Найдено: C, 71.18; H, 7.78; N, 6.20 %



**Данные для 3d:**

**mp:** 87-88 °C (Et<sub>2</sub>O)

**<sup>1</sup>H ЯМР:** (300.13 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

0.89 (t, *J* = 7.3, 3 H, H<sub>3</sub>C(14)), 1.43 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(8)), 1.97 (m, 2 H, 1 H H<sub>2</sub>C(5) and 1 H H<sub>2</sub>C(13)), 2.25 (m, 2 H, 1 H H<sub>2</sub>C(5) and 1 H H<sub>2</sub>C(13)), 3.39 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 3.80 (dd, *J* = 11.0, 8.1, 1 H, HC(4)), 7.10-7.38 (m, 5 H, 2 HC(10), 2 HC(11), 1 HC(12)).

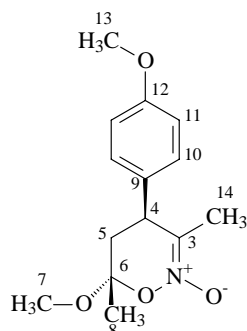
**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

8.5 (C(14)), 20.8 (C(8)), 24.2 (C(13)), 40.4 (C(5)), 40.9 (C(4)), 50.1 (C(7)); 103.9 (C(6)), 126.9, 127.6, 128.1, 129.0 (C(9), C(10), C(11), C(12)), 140.1 (C(3)).

Элементный анализ: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>13</sub> (249.31)

Вычислено: C, 67.45; H, 7.68; N, 5.62 %

Найдено: C, 67.52; H, 7.66; N, 5.57 %



Данные для 3f:

mp: 115-117 °C (Et<sub>2</sub>O)

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

1.51 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(8)), 1.83 (d, *J* = 1.5, 3 H, H<sub>3</sub>C(14)), 1.92 (dd, *J* = 13.7, 11.8, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)),  
2.28 (dd, *J* = 13.7, 7.9, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.49 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 3.81 (m, 4 H, H<sub>3</sub>C(13) and HC(4)),  
6.85 (d, *J* = 8.8, 2 H, HC(10)), 7.09 (d, 2 H, HC(11), *J* = 8.8).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

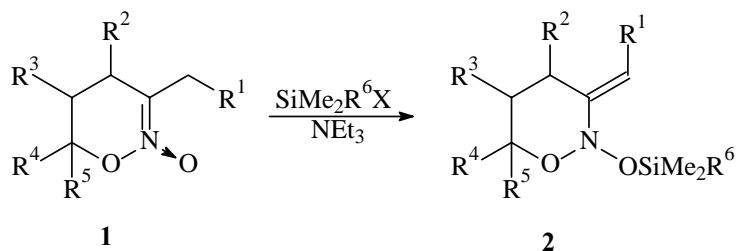
17.3 (C(14)), 20.9 (C(8)), 40.3 (C(5)), 42.1 (C(4)), 50.1 (C(7)), 55.3 (C(13)), 103.8 (C(6)),  
114.6, 123.0, 129.0, 131.9 (C(10), C(11), C(9), C(12)), 159.0 (C(3)).

Элементный анализ: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (265.31)

Вычислено: C, 63.38; H, 7.22; N, 5.28 %

Найдено: C, 63.32; H, 7.18; N, 5.42 %

### Синтез ASENA 5



5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	X	Условия	Выход 5 % %
a*	H	4-OMe-Ph	H	H	OEt	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	98%
b**	H	4-OMe-Ph	H	H	OEt	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	98%
c	H	Ph	H	Me	OMe	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	97%
d	H	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	67%
d'	H	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	Et	Cl	MeCN, 20 <sup>0</sup> C, 72h	62%
d''	H	4-OMe-Ph	H	Me	OMe	<sup>t</sup> Bu	OTf	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 1h	71%
e	H	Ph	H	Me	Me	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	95%
f	Me	Ph	H	Me	OMe	Me	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78 <sup>0</sup> C, 24h	95%

\* - *trans*

\*\* - *cis*

### Синтез ASENA с использованием TMSBr.

К раствору алкилнитроната (1 ммол) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 мл) при -78<sup>0</sup>C прибавили NEt<sub>3</sub> (1.2 ммол, 0.17 мл) и TMSBr (1.1 ммол, 0.15 мл). Выдержали 24 часа при той же температуре. Не поднимая температуры прибавили PE (5 мл). Перенесли в систему PE (15 мл), H<sub>2</sub>O (5 мл). Органический слой промыли р-ром NaHSO<sub>4</sub> (120 мг, 6 мл), H<sub>2</sub>O (6 мл), Brine. (С-акт). Сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кристаллические ASENA были перекристаллизованы из PE.

### Синтез ASENA с использованием TBSOTf.

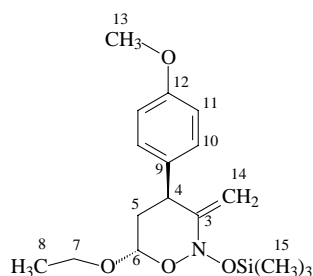
К раствору алкилнитроната (1 ммол) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 мл) при  $-78^\circ\text{C}$  прибавили  $\text{NEt}_3$  (1.5 ммол, 0.21 мл) и TBSOTf (1.2 ммол, 0.28 мл). Выдержали 1 час при той же температуре. Не поднимая температуры прибавили PE (5 мл). Перенесли в систему PE (15 мл),  $\text{H}_2\text{O}$  (5 мл). Органический слой промыли 2 раза  $\text{H}_2\text{O}$  (6 мл), Brine. (С-акт). Сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Кристаллические ASENA были перекристаллизованы из PE. Масла упаривали при  $100^\circ\text{C} / 0.08 \text{ torr}$  в течение 5 мин для удаления TBSOH.

### Синтез ASENA 2d с использованием TMSCl.

К раствору алкилнитроната (1 ммол, 265 мг) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 мл) при  $20^\circ\text{C}$  прибавили  $\text{NEt}_3$  (1.5 ммол, 0.21 мл) и  $\text{TMSCl}$  (1.2 ммол, 0.15 мл). Выдержали 48 часов при той же температуре. Прибавили PE (5 мл). Перенесли в систему PE (15 мл),  $\text{H}_2\text{O}$  (5 мл). Органический слой промыли р-ром  $\text{NaHSO}_4$  (120 мг, 6 мл),  $\text{H}_2\text{O}$  (6 мл), Brine, активированным углём. Сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Упарили. Перекристаллизовали из PE. Получили бесцветные кристаллы **2d** (0.2 г, 60%).

### Синтез ASENA 5d'.

К раствору алкилнитроната (1 ммол, 265 мг) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 мл) при  $20^\circ\text{C}$  прибавили  $\text{NEt}_3$  (1.5 ммол, 0.21 мл) и  $\text{SiMe}_2\text{EtCl}$  (1.2 ммол, 0.17 мл). Выдержали 72 часа при той же температуре. Прибавили PE (5 мл). Перенесли в систему PE (15 мл),  $\text{H}_2\text{O}$  (5 мл). Органический слой промыли р-ром  $\text{NaHSO}_4$  (120 мг, 6 мл),  $\text{H}_2\text{O}$  (6 мл), Brine, активированным углём. Сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Упарили. Получили бесцветное масло **2e** (210 мг, 60%).



### Данные для 5a:

mp:  $42-43^\circ\text{C}$  (hexane)

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )

0.26 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(15)$ ), 1.26 (t,  $J = 7.2$ , 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(8)$ ), 2.10 (ddd,  $J = 13.1$ , 4.6, 9.0, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.23 (ddd,  $J = 13.1$ , 5.3, 5.9, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 3.57 (dq,  $J = 14.4$ , 7.2, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(7)$ ), 3.80 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(13)$ ), 3.91-4.05 (m, 2 H,  $\text{H}_2\text{C}(7)$  and  $\text{H}_2\text{C}(14)$ ), 4.10 (br, 1 H,  $\text{HC}(4)$ ), 4.92 (br, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(14)$ ), 5.09 (dd,  $J = 4.6$ , 5.3, 1 H,  $\text{HC}(6)$ ), 6.87 (d,  $J = 8.4$ , 2 H,  $\text{HC}(10)$ ), 7.21 (d,  $J = 8.4$ , 2 H,  $\text{HC}(11)$ )

$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )

-0.8 (C(15)), 15.0 (C(8)), 36.5 (C(5)), 40.2 (C(4)), 55.2 (C(13)), 64.1 (C(7)), 97.2 (C(14)), 99.3 (C(6)), 113.8 (C(10)), 129.5 (C(11)), 132.8 (C(9)), 158.4 (C(12) and C(3))

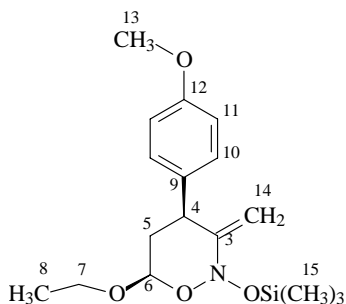
$^{29}\text{Si}$  ЯМР: (59.63 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )

26.62

Элементный анализ:  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{Si}$  (337.49)

Вычислено: C, 60.50; H, 8.06; N, 4.15 %

Найдено: C, 60.77; H, 8.30; N, 4.15 %



### Данные для 5b:

mp:  $27-28^\circ\text{C}$  (hexane)

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz, 320K,  $\text{CDCl}_3$ )

0.27 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(15)$ ), 1.25 (t,  $J = 7.2$ , 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(8)$ ), 2.10 (m, 2 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ); 3.62 (dq,  $J = 14.2$ , 7.2, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(7)$ ), 3.79 (m, 4 H,  $\text{H}_3\text{C}(13)$  and  $\text{HC}(4)$ ), 3.96 (dq,  $J = 14.2$ , 7.2, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(7)$ ), 4.05 (s, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(14)$ ), 4.98 (s, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(14)$ ), 5.23 (dd,  $J = 6.4$ , 6.5, 1 H,  $\text{HC}(6)$ ), 6.86 (d,  $J = 8.5$ , 2 H,  $\text{HC}(10)$ ), 7.18 (d,  $J = 8.5$ , 2 H,  $\text{HC}(11)$ )



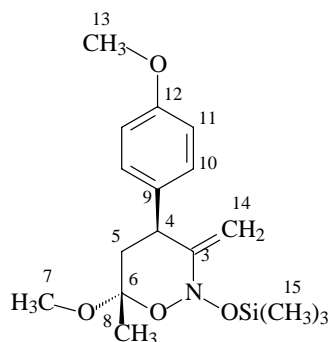
$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )  
 -0.7 (C(15)), 15.2 (C(8)), 36.9 (C(5)), 40.2 (C(4)), 55.2 (C(13)), 64.5 (C(7)), 98.9 (C(14)),  
 99.5 (C(6)), 113.9 (C(10)), 129.5 (C(11)), 132.8 (C(9)), 158.0, 158.6 (C(12) and C(3))

$^{29}\text{Si}$  ЯМР: (59.63 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )  
 26.11

Элементный анализ:  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{Si}$  (337.49)

Вычислено: C, 60.50; H, 8.06; N, 4.15 %

Найдено: C, 60.52; H, 8.12; N, 4.07 %



Данные для **5d**:

mp: 68-70 °C (hexane)

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )

0.26 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(15)$ ), 1.38 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(8)$ ), 2.00 (dd,  $J = 12.5, 4.7$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.09 (dd,  $J = 12.5, 11.8$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 3.41 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(7)$ ), 3.78 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(13)$ ), 3.95 (s, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(14)$ ), 4.02 (br, 1 H,  $\text{HC}(4)$ ), 4.99 (s, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(14)$ ), 6.84 (d,  $J = 8.5$ , 2 H,  $\text{HC}(10)$ ), 7.15 (d,  $J = 8.5$ , 2 H,  $\text{HC}(11)$ )

$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )

-0.6 (C(15)), 22.4 (C(8)), 40.3 (br, C(4)), 42.5 (C(5)), 49.5 (C(7)), 55.2 (C(13)), 97.7 (br, C(14)), 101.9 (C(6)), 113.9, 129.7 (C(10) and C(11)), 132.4 (C(9)), 158.4, 158.5 (C(12) and C(3))

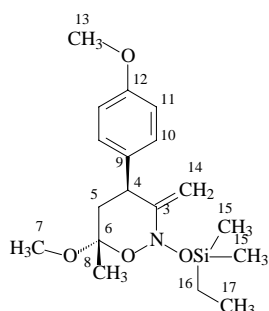
$^{29}\text{Si}$  ЯМР: (59.63 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )

26.18

Элементный анализ:  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{Si}$  (337.49)

Вычислено: C, 60.50; H, 8.06; N, 4.15 %

Найдено: C, 60.26; H, 7.97; N, 4.02 %



Данные для **5d'**:

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz, 297K,  $\text{CDCl}_3$ )

0.21 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(15)$ ), 0.73 (q,  $J = 8.0$ , 2 H,  $\text{H}_2\text{C}(16)$ ), 1.02 (t,  $J = 8.0$ , 2 H,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ), 1.38 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(8)$ ), 2.02 (dd,  $J = 12.5, 4.4$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.10 (dd,  $J = 12.5, 11.8$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 3.46 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(7)$ ), 3.80 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(13)$ ), 3.94 (s, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(14)$ ), 4.00 (m, 1 H,  $\text{HC}(4)$ ), 5.01 (s, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(14)$ ), 6.87 (d,  $J = 8.8$ , 2 H,  $\text{HC}(10)$ ), 7.18 (d,  $J = 8.8$ , 2 H,  $\text{HC}(11)$ )

$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz, 297K,  $\text{CDCl}_3$ )

-2.9, -2.5 (C(15)), 6.7 (C(16)), 7.6 (C(17)), 22.4 (C(8)), 40.2 (br, C(4)), 42.4 (C(5)), 49.5 (C(7)), 55.2 (C(13)), 97.7 (C(14)), 101.8 (C(6)), 113.8 (C(10)), 129.6 (C(11)), 132.4 (C(9)), 158.4 (C(12) and C(3))

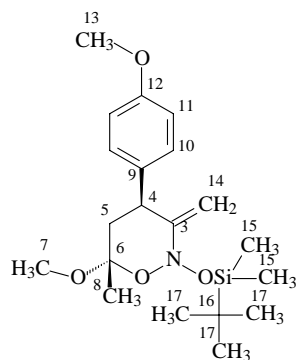
$^{29}\text{Si}$  ЯМР: (59.63 MHz, 297K,  $\text{CDCl}_3$ )

27.46

Элементный анализ:  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{Si}$  (351.52)

Вычислено: C, 61.50; H, 8.32; N, 3.98 %

Найдено: C, 61.40; H, 8.37; N, 4.12 %



Данные для 5d'':

mp: 62-65 °C (hexane)

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, 297K, CDCl<sub>3</sub>)

0.20, 0.30 (2s, 2 H, H<sub>3</sub>C(15)), 0.99 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(17)), 1.40 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(8)), 2.03 (dd, *J* = 13.1, 5.2, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.14 (dd, *J* = 13.1, 12.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.45 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 3.70 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(13)), 4.00 (m, 2 H, H<sub>2</sub>C(14) and HC(4)), 5.07 (s, 1 H, H<sub>2</sub>C(14)), 6.87 (d, *J* = 8.5, 2 H, HC(10)), 7.18 (d, *J* = 8.5, 2 H, HC(11))

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, 297K, CDCl<sub>3</sub>)

-5.1, -4.5 (C(15)), 18.1 (C(16)), 22.4 (C(8)), 26.1 (C(17)), 40.5 (br, C(4)), 42.5 (C(5)), 49.7 (C(7)), 55.3 (C(13)), 98.0 (br, C(14)), 102.0 (C(6)), 113.9 (C(10)), 129.7 (C(11)), 132.5 (C(9)), 158.5, 158.6 (C(12) and C(3))

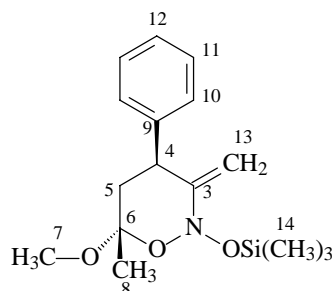
<sup>29</sup>Si ЯМР: (59.63 MHz, 297K, CDCl<sub>3</sub>)

28.04

Элементный анализ: C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>Si (379.57)

Вычислено: C, 63.29; H, 8.76; N, 3.69 %

Найдено: C, 63.20; H, 9.00; N, 3.58 %



Данные для 5e:

mp: 79-80 °C (hexane)

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, 275K, CDCl<sub>3</sub>)

0.26 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(14)), 1.40 (s, 3H, H<sub>3</sub>C(8)), 2.07 (dd, *J* = 13.3, 4.4, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.12 (dd, *J* = 13.3, 12.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.49 (s, 1 H, H<sub>3</sub>C(7)), 3.91 (s, 1 H, H<sub>2</sub>C(13)), 4.02 (dd, *J* = 12.5, 4.4, 1 H, HC(4)), 5.01 (s, 1 H, H<sub>2</sub>C(13)), 7.22-7.40 (m, 5 H, HC(10), HC(11), HC(12))

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, 303K, CDCl<sub>3</sub>)

-0.7 (C(14)), 22.3 (C(8)), 41.0 (C(4)), 42.1 (C(5)), 49.4 (C(7)), 97.6 (C(13)), 101.8 (C(6)), 126.9, 128.4, 128.7 (C(10), C(11), C(12)), 140.3 (C(9)), 158.0 (C(3))

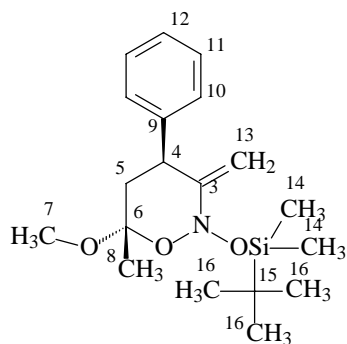
<sup>29</sup>Si ЯМР: (59.63 MHz, 297K, CDCl<sub>3</sub>)

26.23

Элементный анализ: C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>Si (307.46)

Вычислено: C, 62.50; H, 8.20; N, 4.56 %

Найдено: C, 62.56; H, 8.14; N, 4.43 %



Данные для 5e'':

mp: 38-39 °C (hexane)

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, 320K, CDCl<sub>3</sub>)

0.25, 0.31 (2s, 6 H, H<sub>3</sub>C(14)), 1.01 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(16)), 1.40 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(8)), 2.11 (dd, *J* = 13.3, 5.3, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.19 (dd, *J* = 13.3, 12.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.48 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 4.03 (s, 1 H, H<sub>2</sub>C(13)), 4.10 (dd, *J* = 12.5, 5.3, 1 H, HC(4)), 5.08 (s, 1 H, H<sub>2</sub>C(13)), 7.22-7.39 (m, 5 H, HC(10), HC(11), HC(12))

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

-5.2, -4.7 (C(14)), 18.0 (C(15)), 22.5 (C(8)), 26.0 (C(16)), 40.7 (C(4)), 42.2 (C(5)), 49.5 (C(7)), 98.5 (C(13)), 102.0 (C(6)), 126.8, 128.3, 128.6 (C(10), C(11)) and C(12), 140.7 (C(9)), 158.2 (C(3))

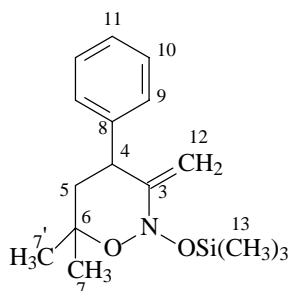
<sup>29</sup>Si ЯМР: (59.63 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

27.99

Элементный анализ: C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>Si (349.55)

Вычислено: C, 65.29; H, 8.94; N, 4.01 %

Найдено: C, 65.34; H, 8.83; N, 4.20 %



Данные для 5f:

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

0.27 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(13)), 1.32, 1.53 (2s, 6 H, H<sub>3</sub>C(7) and H<sub>3</sub>C(7')), 1.78 (dd, *J* = 12.9, 4.9, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.06 (dd, *J* = 12.9, 12.8, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.83 (dd, *J* = 12.8, 4.9, 1 H, HC(4)), 3.97, 5.00 (2s, 2 H, H<sub>2</sub>C(12)), 7.24-7.39 (m, 5 H, HC(9), HC(10), HC(11)).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

-0.7 (C(13)), 23.6, 29.0 (C(7) and C(7')), 42.9 (C(4)), 43.5 (C(5)), 76.9 (C(6)); 97.1 (C(12)), 126.9, 128.4, 128.8 (C(9), C(10) and C(11)), 141.0 (C(8)), 158.4 (C(3)).

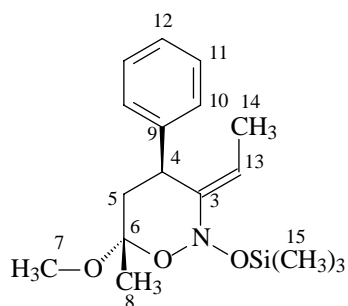
<sup>29</sup>Si ЯМР: (59.63 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

26.17

Элементный анализ: C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>Si (291.47)

Вычислено: C, 65.93; H, 8.65; N, 4.81 %

Найдено: C, 66.17; H, 8.90; N, 4.54 %



**Данные для 5g:**

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )

0.29 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(15)$ ), 1.12 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(8)$ ), 1.33 (d,  $J = 6.6$ , 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(14)$ ), 2.32 (dd,  $J = 13.2, 6.6$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.50 (dd,  $J = 13.2, 7.3$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 3.29 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(7)$ ), 4.14 (br, 1 H,  $\text{HC}(4)$ ), 5.18 (q,  $J = 6.6$ , 1 H,  $\text{HC}(13)$ ), 7.15-7.45 (m, 5 H,  $\text{HC}(10)$ ,  $\text{HC}(11)$ , and  $\text{HC}(12)$ )

$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )

-0.6 (C(15)), 23.3 (C(8)), 37.4 (C(14)), 39.7 (C(4)), 40.5 (C(5)), 49.1 (C(7)), 97.2 (C(6)), 115.1 (C(13)), 126.0, 126.8, 126.9 (C(10), C(11) and C(12)), 141.1 (C(9)), 162.3 (C(3))

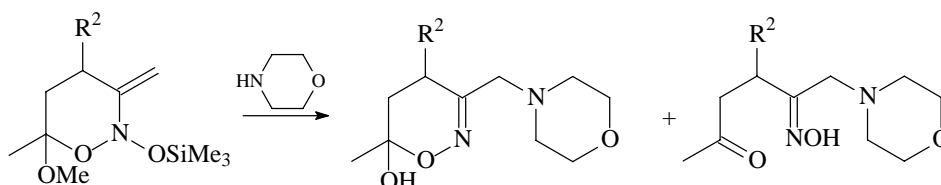
$^{29}\text{Si}$  ЯМР: (59.63 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )

24.43

**Элементный анализ:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{Si}$  (321.49)

Вычислено: C, 63.51; H, 8.47; N, 4.36 %

Найдено: C, 63.26; H, 8.40; N, 4.12 %

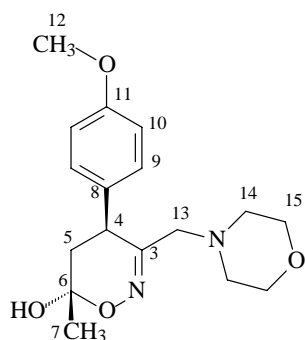


**Синтез оксазинов 14c,d**

К раствору ASENSA (1 ммол) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 ml) одновременно прибавили морфолин (1.5 ммол, 0.13 ml). Выдержали 5 минут при той же температуре. Отогнали хлористый метилен. Выдержали 24 часа при комнатной температуре. Прибавили MeOH (3 ml), и через 3 часа отогнали летучие компоненты при  $20^\circ\text{C}/0.08$  торг. Перекристаллизовали из системы EtOAc : PE = 1 : 5. Остаток упарили и вторично перекристаллизовали из системы EtOAc : PE = 1 : 10. Выходы продуктов указаны в работе (Схема 12).

**Данные для 14c:**

mp: 117-122  $^\circ\text{C}$  (hexane/EtOAc, 10/1)

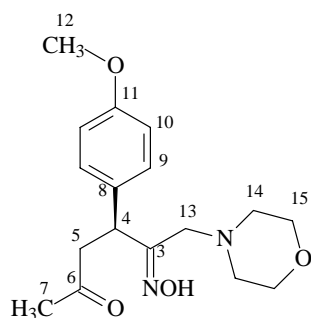


$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz, 300K,  $\text{DMSO-d}_6$ )

1.44 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(7)$ ), 1.84 (dd,  $J = 12.4, 12.7$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.1 – 2.4 (m, 5 H,  $\text{H}_2\text{C}(14)$ ,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.58 (d,  $J = 12.5$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(13)$ ), 2.76 (d,  $J = 12.5$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(13)$ ), 3.51 (m, 4 H,  $\text{H}_2\text{C}(15)$ ), 3.65 (dd,  $J = 5.2, 12.7$ , 1 H,  $\text{H}_3\text{C}(4)$ ), 3.78 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(12)$ ), 6.31 (s, 1 H, HO), 6.88 (d,  $J = 8.5$ , 2 H,  $\text{HC}(10)$ ), 7.18 (d,  $J = 8.5$ , 2 H,  $\text{HC}(9)$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz, 300K,  $\text{CDCl}_3$ )

26.9 (C(7)), 35.8 (C(4)), 37.9 (C(5)), 52.2 (C(14)), 54.7 (C(12)), 59.1 (C(13)), 65.8 (C(15)), 94.2 (C(6)), 113.7 (C(10)), 129.0 (C(9)), 132.1 (C(8)), 156.4 and 158.0 (C(3) and C(11)).



**<sup>1</sup>H ЯМР:** (300.13 MHz, 300K, DMSO-d<sub>6</sub>)

2.08 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 2.1 – 2.4 (m, 4 H, H<sub>2</sub>C(14)), 2.71 (d, *J* = 12.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(13)), 2.91 (d, *J* = 12.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(13)), 3.05 (dd, *J* = 7.3, 17.1, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.24 (dd, *J* = 7.8, 17.1, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.51 (m, 4 H, H<sub>2</sub>C(15)), 3.78 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(12)), 4.71 (dd, *J* = 7.8, 7.3, 1 H, H<sub>3</sub>C(4)), 6.80 (d, *J* = 8.5, 2 H, HC(10)), 7.30 (d, *J* = 8.5, 2 H, HC(9)), 10.72 (s, 1 H, HO).

**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

29.0 (C(7)), 37.1 (C(4)), 44.6 (C(5)), 52.7 (C(14)), 54.7 (C(12)), 59.3 (C(13)), 65.6 (C(15)), 113.2 (C(10)), 128.7 (C(9)), 132.3 (C(8)), 154.8 and 157.5 (C(3) and C(11)), 205.3 (C(6)).

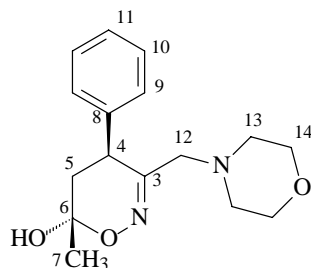
**Элементный анализ:** C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (320.39)

Вычислено: C, 63.73; H, 7.55; N, 8.74 %

Найдено: C, 63.70; H, 7.55; N, 8.70 %

**Данные для 14d:**

mp: 99-103 °C (hexane/EtOAc, 10/1)

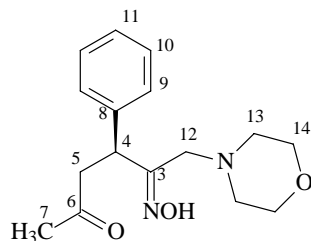


**<sup>1</sup>H ЯМР:** (300.13 MHz, 300K, DMSO-d<sub>6</sub>)

1.49 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 1.89 (dd, *J* = 12.4, 12.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.0 – 2.4 (m, 5 H, H<sub>2</sub>C(13), H<sub>2</sub>C(5)), 2.56 (d, *J* = 12.3, 1 H, H<sub>2</sub>C(12)), 2.80 (d, *J* = 12.3, 1 H, H<sub>2</sub>C(12)), 3.56 (m, 4 H, H<sub>2</sub>C(14)), 3.79 (dd, *J* = 5.2, 12.5, 1 H, H<sub>3</sub>C(4)), 6.44 (s, 1 H, HO), 7.2 – 7.4 (m, 5 H, HC(9), HC(10) and HC(11)).

**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

26.8 (C(7)), 37.0 (C(4)), 37.9 (C(5)), 52.6 (C(13)), 59.7 (C(12)), 66.2 (C(14)), 94.6 (C(6)), 126.6, 128.1, 128.5 (C(9), C(10), C(11)), 140.6 (C(8)), 156.6 (C(3)).



**<sup>1</sup>H ЯМР:** (300.13 MHz, 300K, DMSO-d<sub>6</sub>)

2.12 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 2.0 – 2.4 (m, 4 H, H<sub>2</sub>C(13)), 2.69 (d, *J* = 12.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(12)), 2.93 (d, *J* = 12.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(12)), 3.05 (dd, *J* = 7.3, 17.1, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.28 (dd, *J* = 7.8, 17.1, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.51 (m, 4 H, H<sub>2</sub>C(14)), 4.79 (dd, *J* = 7.8, 7.3, 1 H, H<sub>3</sub>C(4)), 7.2 – 7.4 (m, 5 H, HC(9), HC(10) and HC(11)), 10.81 (s, 1 H, HO).

**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

29.8 (C(7)), 37.6 (C(4)), 44.6 (C(5)), 53.0 (C(13)), 59.7 (C(12)), 66.0 (C(14)), 126.1, 127.9, 128.4 (C(9), C(10) and C(11)), 140.7 (C(8)), 154.7 (C(3)), 205.8 (C(6)).

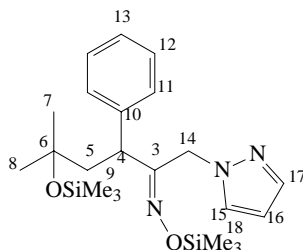
Элементный анализ: C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (290.16)

Вычислено: C, 66.18; H, 7.64; N, 9.65 %

Найдено: C, 66.20; H, 7.40; N, 9.76 %

### Присоединение триметилсилилпиразола к ASENA, катализ триэтиламином.

К ASENA (1 ммол, 0.29 г) одновременно прибавили триметилсилилпиразол (1 ммол, 0.14 г) и триэтиламин (0.2 ммол, 30 мкл) при комнатной температуре. Выдержали 24 часа. Хроматографировали на силикагеле. Получили 0.38 г (88%) бесцветного масла **18**.



#### Данные для 18:

mp: Oil

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

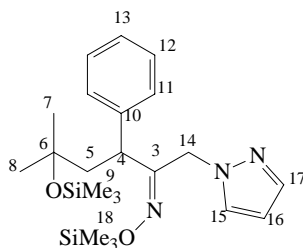
0.08 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(9)), 0.25 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(18)), 1.18 and 1.23 (2s, 6 H, H<sub>3</sub>C(7) and H<sub>3</sub>C(8)), 1.93 (dd, *J* = 13.9, 5.1, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.28 (dd, *J* = 13.9, 8.8, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 4.85 and 4.99 (2d, *J* = 14.7, 2 H, H<sub>2</sub>C(14)), 4.97 (dd, *J* = 5.1, 8.8, 1 H, HC(4)), 6.20 (dd, *J* = 1.5, 2.2, 1 H, HC(16)), 7.10 – 7.30 (m, 6 H, HC(11), HC(12), HC(13), HC(15)), 7.51 (d, *J* = 2.2, HC(17)).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

-0.9 (C(18)), 2.4 (C(9)), 29.5 and 30.7 (C(7) and C(8)), 38.0 (C(4)), 44.2 (C(5)), 52.8 (C(14)), 74.0 (C(6)), 106.0 (C(16)), 127.0, 127.8 and 128.0 (C(11), C(12), C(13)), 129.0 (C(15)), 138.4 (C(10)), 141.2 (C(17)), 161.8 (C(3)).

<sup>29</sup>Si ЯМР: 8.49 (OSi), 25.5 (NOSi)

TLC: R<sub>f</sub> 0.79 (EtOAc) [UV]



#### Данные для 2:

mp: Oil

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

0.05 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(9)), 0.25 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(18)), 1.18 and 1.23 (2s, 6 H, H<sub>3</sub>C(7) and H<sub>3</sub>C(8)), 1.97 (dd, *J* = 6.0, 12.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.28 (dd, *J* = 8.0, 12.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 4.26 and 4.47 (2d, *J* = 14.0, 2 H, H<sub>2</sub>C(14)), 4.37 (dd, *J* = 8.0, 6.0, 1 H, HC(4)), 6.20 (dd, *J* = 1.5, 2.2, 1 H, HC(16)), 7.10 – 7.30 (m, 6 H, HC(11), HC(12), HC(13), HC(15)), 7.51 (d, *J* = 2.2, HC(17)).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

-1.0 (C(18)), 2.4 (C(9)), 29.5 and 30.7 (C(7) and C(8)), 37.6 (C(4)), 41.5 (C(5)), 58.6 (C(14)), 74.0 (C(6)), 106.0 (C(16)), 127.0, 127.8 and 128.0 (C(11), C(12), C(13)), 129.0 (C(15)), 138.4 (C(10)), 141.2 (C(17)), 161.0 (C(3)).

<sup>29</sup>Si ЯМР: 8.49 (OSi), 24.7 (NOSi)

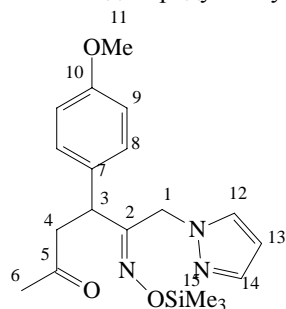
TLC: R<sub>f</sub> 0.79 (EtOAc) [UV]

### Кросс-сочетание ASENA с азолами.

К ASENA (1 ммоль) одновременно прибавили триметилазол (1 ммоль) и триэтиламин (0.2 ммоль, 30 мкл) при комнатной температуре. Выдержали 24 часа. Хроматографировали на силикагеле. Получили бесцветное масло **11(12)**. Выходы продуктов указаны в работе (Схема 12).

### Гидролиз **11(12)**.

К раствору триметилсилильного производного **11** или **12** (1 ммоль) прибавили MeOH (5 мл) и NH<sub>4</sub>F (3 мг). Выдержали 4 часа при комнатной температуре и перенесли в систему CHCl<sub>3</sub> (5 мл)/H<sub>2</sub>O (1 мл). Экстрагировали хлороформом (3 раза по 3 мл). Упарили. Хроматографировали на силикагеле. Получили **14**. Выходы продуктов указаны в работе (Схема 12).



#### Данные для **11с**:

mp: oil

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

0.22 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(15)), 2.02 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(6)), 2.80 (dd, *J* = 12.5, 13.7, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.19 (dd, *J* = 6.6, 13.7, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.77 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(11)), 4.71 (d, *J* = 7.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 4.73 (dd, *J* = 12.5, 6.6, 1 H, HC(3)), 4.85 (d, *J* = 7.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 6.21 (t, *J* = 1.5, 1 H, HC(13)), 6.77 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(9)), 7.02 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(8)), 7.32 (d, *J* = 1.5, 1 H, HC(12)), 7.49 (d, *J* = 1.5, 1 H, HC(14)).

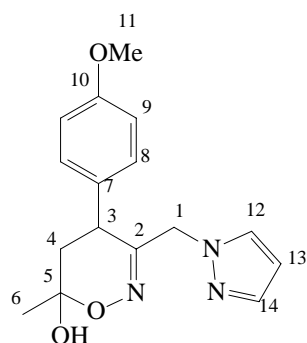
<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

-0.7 (C(15)), 29.6 (C(6)), 38.3 (C(3)), 45.2 (C(4)), 53.6 (C(1)), 55.2 (C(11)), 106.3 (C(13)), 113.8 (C(9)), 129.0 (C(8)), 129.7 (C(12)), 130.9 (C(7)), 139.1 (C(14)), 158.4 (C(2)), 159.9 (C(10)), 206.13 (C(6)).

<sup>29</sup>Si ЯМР: (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

26.40

TLC: R<sub>f</sub> 0.64 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]



#### Данные для **14с**:

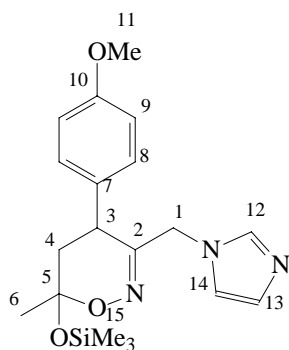
mp: oil

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

1.51 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(6)), 1.89 (dd, *J* = 12.0, 13.7, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 2.36 (dd, *J* = 7.4, 13.7, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.51 (dd, *J* = 12.0, 7.4, 1 H, HC(3)), 3.80 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(11)), 4.68 (s, 2 H, H<sub>2</sub>C(1)), 6.21 (t, *J* = 1.2, 1 H, HC(13)), 6.82 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(9)), 6.99 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(8)), 7.12 (d, *J* = 1.2, 1 H, HC(12)), 7.49 (d, *J* = 1.2, 1 H, HC(14)).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

27.3 (C(6)), 36.2 (C(3)), 38.3 (C(4)), 53.8 (C(1)), 55.3 (C(11)), 96.1 (C(5)), 105.8 (C(13)), 114.5 (C(9)), 129.5 (C(12)), 129.9 (C(8)), 130.8 (C(7)), 139.7 (C(14)), 156.2 (C(2)), 159.0 (C(10)).



**Данные для 12b:**

mp: oil

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

0.15 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(15)$ ), 1.51 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(6)$ ), 1.78 (dd,  $J=13.7, 12.3$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(4)$ ), 2.14 (dd,  $J=13.7, 5.6$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(4)$ ), 3.28 (dd,  $J=5.6, 12.3$ , 1 H, HC(3)), 3.78 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(11)$ ), 4.42 (s, 2 H,  $\text{H}_2\text{C}(1)$ ), 6.70 (s, 1 H, HC(14)), 6.82 (d,  $J=8.6$ , 2 H, HC(9)), 6.93 (d,  $J=8.6$ , 2 H, HC(8)), 6.99 (s, 2 H, HC(12) and HC(13)).

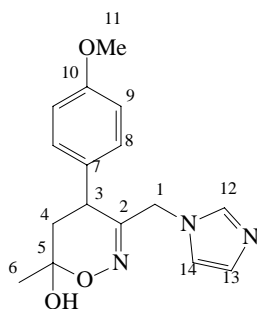
$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

1.6 (C(15)), 27.2 (C(6)), 35.7 (C(3)), 40.1 (C(4)), 48.9 (C(1)), 55.3 (C(11)), 97.0 (C(5)), 114.7 (C(9)), 118.8 (C(14)), 129.4 (C(13)), 129.5 (C(8)), 130.3 (C(7)), 137.5 (C(12)), 155.4 (C(2)), 159.1 (C(10)).

$^{29}\text{Si}$  ЯМР: (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

14.82

TLC:  $R_f$  0.48 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]



**Данные для 14b:**

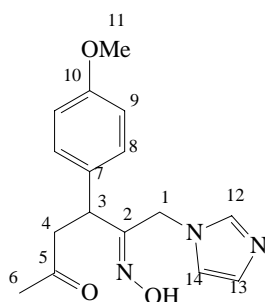
mp: 122-125

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

1.43 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(6)$ ), 1.82 (dd,  $J=13.0, 12.5$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(4)$ ), 2.07 (dd,  $J=13.0, 7.6$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(4)$ ), 3.48 (dd,  $J=12.5, 7.6$ , 1 H, HC(3)), 3.72 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(11)$ ), 4.40 (d,  $J=6.0$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(1)$ ), 4.48 (d,  $J=6.0$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(1)$ ), 6.68 (s, 1 H, HO), 6.82 (d,  $J=8.9$ , 2 H, HC(9)), 6.84 (s, 1 H, HC(14)), 6.91 (s, 1 H, HC(13)), 7.09 (d,  $J=8.9$ , 2 H, HC(8)), 7.21 (s, 1 H, HC(12)).

$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

26.6 (C(6)), 35.9 (C(3)), 38.7 (C(4)), 48.0 (C(1)), 55.1 (C(11)), 95.2 (C(5)), 114.4 (C(9)), 119.2 (C(14)), 128.3 (C(13)), 129.4 (C(8)), 130.9 (C(7)), 137.3 (C(12)), 154.8 (C(2)), 158.4 (C(10)).





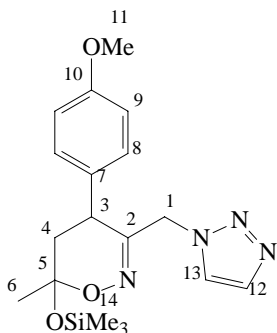
Данные для 13b:

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

2.07 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(6)), 3.10 (m, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.74 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(11)), 4.55 (d, *J* = 7.7, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 4.66 (dd, *J* = 5.6, 7.8, 1 H, HC(3)), 4.67 (d, *J* = 7.7, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)) 6.84 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(9)), 6.86 (s, 1 H, HC(14)), 6.89 (s, 1 H, HC(13)), 7.11 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(8)), 7.44 (s, 1 H, HC(12)), 11.22 (s, 1 H, HO).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

29.7 (C(6)), 37.0 (C(3)), 43.9 (C(4)), 47.0 (C(1)), 55.0 (C(11)), 113.7 (C(9)), 119.7 (C(14)), 128.0 (C(13)), 128.8 (C(8)), 130.8 (C(7)), 137.6 (C(12)), 154.4 (C(2)), 157.8 (C(10)), 206.1 (C(5)).



Данные для 11d:

mp: oil

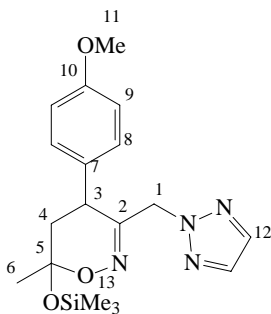
<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

0.12 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(14)), 1.53 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(6)), 1.85 (dd, *J* = 12.8, 11.9, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 2.20 (dd, *J* = 12.8, 6.6, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.47 (dd, *J* = 6.6, 11.9, 1 H, HC(3)), 3.80 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(11)), 4.80 (d, *J* = 12.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 5.00 (d, *J* = 12.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 6.87 (d, *J* = 8.7, 2 H, HC(9)), 7.06 (d, *J* = 8.7, 2 H, HC(8)), 7.42 (s, 1 H, HC(13)), 7.68 (s, 1 H, HC(12)).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

1.4 (C(14)), 27.2 (C(6)), 36.4 (C(3)), 40.1 (C(4)), 51.7 (C(1)), 55.3 (C(11)), 97.2 (C(5)), 114.7 (C(9)), 123.9 (C(13)), 129.6 (C(8)), 130.1 (C(7)), 133.7 (C(12)), 154.8 (C(2)), 159.1 (C(10)).

TLC: R<sub>f</sub> 0.18 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]



Данные для 11d':

mp: oil

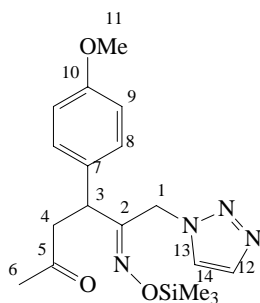
<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

0.13 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(13)), 1.52 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(6)), 1.84 (dd, *J* = 12.8, 12.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 2.21 (dd, *J* = 12.8, 7.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.59 (dd, *J* = 7.0, 12.0, 1 H, HC(3)), 3.81 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(11)), 4.98 (s, 2 H, H<sub>2</sub>C(1)), 6.86 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(9)), 7.03 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(8)), 7.55 (s, 2 H, HC(12)).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

1.4 (C(13)), 27.3 (C(6)), 36.5 (C(3)), 40.2 (C(4)), 55.3 (C(11)), 56.3 (C(1)), 97.0 (C(5)), 114.5 (C(9)), 129.5 (C(8)), 130.7 (C(7)), 134.3 (C(12)), 154.7 (C(2)), 158.9 (C(10)).

TLC: R<sub>f</sub> 0.51 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]



**Данные для 12d:**

mp: oil

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

0.23 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(14)$ ), 2.05 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(6)$ ), 2.83 (dd,  $J = 14.0, 6.0$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(4)$ ), 3.31 (dd,  $J = 14.0, 8.3$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(4)$ ), 3.75 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(11)$ ), 4.58 (dd,  $J = 6.0, 8.3$ , 1 H, HC(3)), 4.95 (d,  $J = 11.1$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(1)$ ), 5.13 (d,  $J = 11.1$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(1)$ ), 6.76 (d,  $J = 8.6, 2$  H, HC(9)), 7.04 (d,  $J = 8.6, 2$  H, HC(8)), 7.50 (d,  $J = 1.8$ , 1 H, HC(13)), 7.63 (s,  $J = 1.8$ , 1 H, HC(13)).

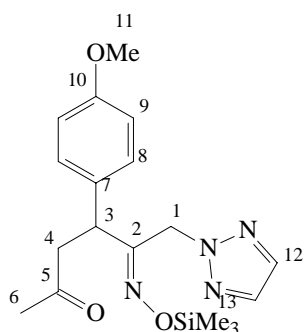
$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

1.4 (C(14)), 29.5 (C(6)), 39.0 (C(3)), 45.7 (C(4)), 51.7 (C(1)), 55.2 (C(11)), 114.1 (C(9)), 124.2 (C(13)), 129.6 (C(8)), 129.7 (C(12)), 130.3 (C(7)), 134.0 (C(12)), 158.4 (C(2)), 158.7 (C(10)), 206.0 (C(6)).

$^{29}\text{Si}$  ЯМР: (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

27.35

TLC:  $R_f$  0.37 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]



**Данные для 12d':**

mp: oil

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

0.21 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(13)$ ), 2.07 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(6)$ ), 2.88 (dd,  $J = 13.3, 7.8$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(4)$ ), 3.24 (dd,  $J = 13.3, 6.1$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(4)$ ), 3.71 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(11)$ ), 4.55 (dd,  $J = 7.8, 6.1$ , 1 H, HC(3)), 5.03 (d,  $J = 5.7$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(1)$ ), 5.13 (d,  $J = 5.7$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(1)$ ), 6.74 (d,  $J = 8.6, 2$  H, HC(9)), 7.00 (d,  $J = 8.6, 2$  H, HC(8)), 7.53 (s, 2 H, HC(12)).

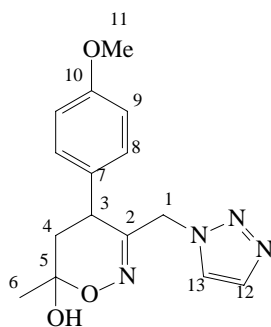
$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

1.4 (C(13)), 29.5 (C(6)), 39.1 (C(3)), 45.8 (C(4)), 55.3 (C(11)), 56.7 (C(1)), 113.9 (C(9)), 129.6 (C(8)), 130.4 (C(7)), 134.3 (C(12)), 158.9 (C(2)), 160.0 (C(10)), 207.1 (C(6)).

$^{29}\text{Si}$  ЯМР: (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

27.38

TLC:  $R_f$  0.53 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]



**Данные для 14d:**

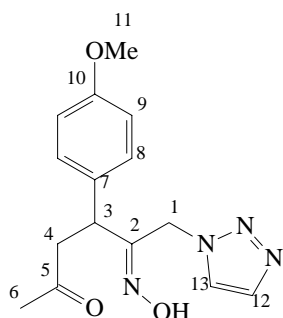
mp: 100-102 °C

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>)

1.54 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(6)), 1.92 (dd, *J* = 12.5, 13.2, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 2.26 (dd, *J* = 6.0, 13.2, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.53 (dd, *J* = 12.5, 6.0, 1 H, HC(3)), 3.84 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(11)), 4.76 (d, *J* = 12.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 4.9 (br, 1 H, OH), 4.97 (d, *J* = 12.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 6.84 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(9)), 7.06 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(8)), 7.50 (s, 1 H, HC(13)), 7.61 (s, 1 H, HC(12)).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 МГц, CDCl<sub>3</sub>)

27.0 (C(6)), 36.5 (C(3)), 40.2 (C(4)), 51.7 (C(1)), 55.3 (C(11)), 96.2 (C(5)), 114.7 (C(9)), 124.1 (C(13)), 129.4 (C(8)), 130.0 (C(7)), 133.7 (C(12)), 155.0 (C(2)), 159.1 (C(10)).



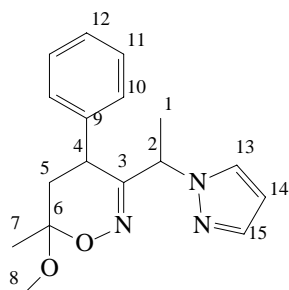
**Данные для 13d:**

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>)

2.07 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(6)), 2.85 (dd, *J* = 12.5, 13.2, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.33 (dd, *J* = 6.2, 13.2, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.70 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(11)), 4.58 (dd, *J* = 12.5, 6.2, 1 H, HC(3)), 4.98 (d, *J* = 4.7, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 5.08 (d, *J* = 4.7, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 6.80 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(9)), 6.99 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(8)), 7.48 (d, *J* = 1.5, 1 H, HC(13)), 7.58 (d, *J* = 1.5, 1 H, HC(12)), 10.3 (br, 1 H, OH).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 МГц, CDCl<sub>3</sub>)

29.6 (C(6)), 38.0 (C(3)), 41.2 (C(4)), 50.2 (C(1)), 55.2 (C(11)), 114.5 (C(9)), 124.2 (C(13)), 129.0 (C(8)), 129.8 (C(12)), 130.4 (C(7)), 133.9 (C(12)), 154.2 (C(2)), 159.0 (C(10)), 206.6 (C(6)).



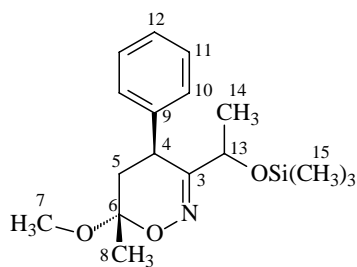
**Данные для 19:**

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 МГц, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

1.49 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 1.58 (d, *J* = 6.0, 3 H, H<sub>3</sub>C(1)), 1.94 (dd, *J* = 13.0, 12.2, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.27 (dd, *J* = 13.0, 8.0, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.29 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(8)), 3.39 (dd, *J* = 12.2, 8.0, 1 H, HC(4)), 4.85 (q, *J* = 6.0, 1 H, HC(13)), 6.23 (t, *J* = 1.2, 1 H, HC(14)), 7.02 (d, *J* = , 2 H, HC(10)), 7.22 (d, *J* = 1.2, 1 H, HC(13)), 7.25-7.35 (m, 3 H, HC(11), HC(12)), 7.48 (d, *J* = 1.2, 1 H, HC(15)).

**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

18.0 (C(1)), 21.2 (C(7)), 37.6 (C(4)), 39.6 (C(5)), 49.4 (C(8)), 58.4 (C(2)), 97.7 (C(6)), 105.8 (C(14)), 127.0, 127.5 and 128.4 (C(10), C(11) and C(12)), 139.1 (C(15)), 139.7 (C(9)), 159.3 (C(3)).



**Данные для 20:**

**<sup>1</sup>H ЯМР:** (300.13 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

0.12 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(15)), 1.33 (d, *J* = 5.8, 3 H, H<sub>3</sub>C(14)), 1.44 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(8)), 1.88 (dd, *J* = 13.1, 12.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.29 (dd, *J* = 13.1, 8.1, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.31 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 3.84 (dd, *J* = 8.1, 12.5, 1 H, HC(4)), 4.29 (q, *J* = 5.8, 1 H, HC(13)), 7.15-7.35 (m, 5 H, HC(10), HC(11), HC(12)).

**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

-5.1 (C(15)), 15.3 and 16.3 (C(14) and C(8)), 31.2 (C(4)), 35.2 (C(5)), 44.2 (C(7)), 63.2 (C(13)), 92.0 (C(6)), 121.5, 123.4 and 123.5 (C(10), C(11) and C(12)), 135.9 (C(9)), 157.1 (C(3)).

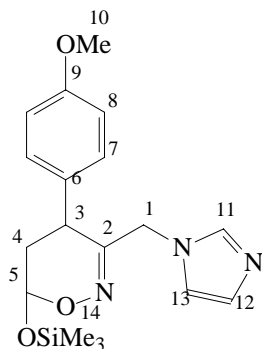
**<sup>29</sup>Si ЯМР:** (59.63 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>)

17.09

**Элементный анализ:** C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>Si (321.49)

Вычислено: C, 63.51; H, 8.47; N, 4.36 %

Найдено: C, 63.55; H, 8.40; N, 4.15 %



**Данные для 12a:**

**mp:** 225-227 °C (EtOH)

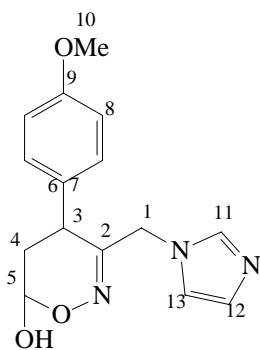
**<sup>1</sup>H ЯМР:** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

0.14 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(15)), 1.75 (ddd, *J* = 3.0, 13.2, 12.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 2.03 (ddd, *J* = 4.1, 13.2, 7.8, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.33 (dd, *J* = 7.8, 12.5, 1 H, HC(3)), 3.78 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(10)), 4.45 (s, 2 H, H<sub>2</sub>C(1)), 5.32 (dd, *J* = 3.0, 4.1, 1 H, HC(5)), 6.71 (s, 1 H, HC(13)), 6.82 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(8)), 6.96 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(7)), 7.04 (s, 2 H, HC(11) and HC(12)).

**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

1.4 (C(14)), 35.9 (C(3)), 49.0 (C(4)), 47.6 (C(1)), 55.1 (C(10)), 92.5 (C(5)), 114.7 (C(8)), 118.5 (C(13)), 129.3 (C(12)), 129.0 (C(7)), 131.1 (C(6)), 137.2 (C(11)), 155.0 (C(2)), 160.2 (C(9)).

**TLC:** R<sub>f</sub> 0.51 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]



**Данные для 14a:**

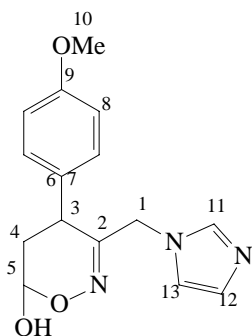
**mp:** oil

**<sup>1</sup>H ЯМР:** (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

1.92 (ddd,  $J = 13.0, 12.1, 3.9$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 2.00 (ddd,  $J = 13.0, 6.9, 4.2$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.47 (dd,  $J = 12.1, 6.9$ , 1 H, HC(3)), 3.74 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(10)), 4.43 (d,  $J = 11.4$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 4.52 (d,  $J = 11.4$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(1)) 5.32 (dd,  $J = 3.9, 4.2$ , 1 H, HC(5)), 6.84 (s, 1 H, HC(13)), 6.90 (d,  $J = 8.9$ , 2 H, HC(8)), 7.05 (d,  $J = 8.9$ , 2 H, HC(8)), 7.20 (s, 2 H, HC(11) and HC(12)).

**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

33.4 (C(4)), 34.0 (C(3)), 48.2 (C(1)), 55.1 (C(10)), 90.4 (C(5)), 114.4 (C(8)), 119.3 (C(13)), 128.4 (C(12)), 129.3 (C(7)), 131.1 (C(6)), 137.4 (C(11)), 154.9 (C(2)), 158.4 (C(9)).



**Данные для 14a':**

**mp:** oil

**<sup>1</sup>H ЯМР:** (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

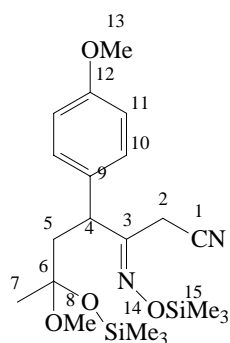
1.78 (ddd,  $J = 13.0, 12.7, 3.1$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 2.23 (ddd,  $J = 13.0, 7.2, 3.5$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.55 (dd,  $J = 12.7, 7.2$ , 1 H, HC(3)), 3.74 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(10)), 4.40 (d,  $J = 12.1$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 4.49 (d,  $J = 12.1$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(1)) 5.12 (dd,  $J = 3.1, 3.5$ , 1 H, HC(5)), 6.84 (s, 1 H, HC(13)), 6.90 (d,  $J = 8.6$ , 2 H, HC(8)), 7.05 (d,  $J = 8.6$ , 2 H, HC(8)), 7.20 (s, 2 H, HC(11) and HC(12)).

**<sup>13</sup>C ЯМР:** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

35.9 (C(4)), 38.7 (C(3)), 47.7 (C(1)), 55.1 (C(10)), 93.8 (C(5)), 114.4 (C(8)), 119.3 (C(13)), 128.4 (C(12)), 129.3 (C(7)), 131.1 (C(6)), 137.5 (C(11)), 156.2 (C(2)), 158.4 (C(9)).

**Синтез нитрилов 15 и аминозоксазолов 16, 17**

К раствору ASENSA (1 ммол) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 ml) одновременно прибавили триметилсилицианид (1 ммол, 0.1 ml) и триэтиламин (0.05 ммол, 0.06 ml). Выдержали 5 минут при той же температуре. Отогнали хлористый метилен. Выдержали 24 часа при комнатной температуре. Реакционную смесь хроматографировали. Получили 0.41 г **15** (95%). Прибавили MeOH (3 ml), и через 3 часа отогнали летучие компоненты при 20<sup>0</sup>C/ 0.08 торр. Остаток хроматографировали. Получили 0.35 г **16** (97%). Прибавили MeOH (5 ml) и NH<sub>4</sub>F (20 mg). Выдержали 24 час, упарили, перекристаллизовали из системы EtOAc : PE = 1 : 5. Получили 0.33 г **17** (91%).



Данные для 15:

mp: oil

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

0.16 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(14)$ ), 0.27 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(15)$ ), 1.21 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(7)$ ), 2.09 (dd,  $J = 14.0, 6.5$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.61 (dd,  $J = 14.0, 7.7$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.93 (d,  $J = 7.8$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(2)$ ), 3.18 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(8)$ ), 3.42 (d,  $J = 7.8$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(2)$ ), 3.77 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(13)$ ), 3.89 (dd,  $J = 6.5, 7.7$ , 1 H,  $\text{HC}(4)$ ), 6.87 (d,  $J = 8.6$ , 2 H,  $\text{HC}(11)$ ), 7.18 (d,  $J = 8.6$ , 2 H,  $\text{HC}(10)$ ).

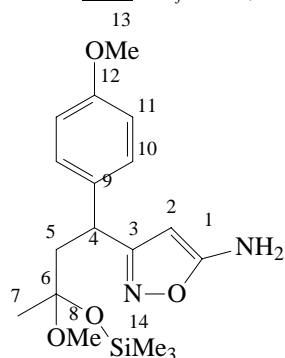
$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

-0.7 (C(15)), 1.9 (C(14)), 16.2 (C(2)), 25.4 (C(7)), 43.1 (C(4)), 45.1 (C(5)), 48.6 (C(8)), 55.2 (C(13)), 100.5 (C(6)), 114.4 (C(11)), 115.4 (C(1)), 128.6 (C(11)), 131.9 (C(9)), 155.0 (C(3)), 158.8 (C(12)).

$^{29}\text{Si}$  ЯМР: (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

10.48 (COSi) 26.99 (NOSi)

TLC:  $R_f$  0.72 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]



Данные для 16:

mp: oil

$^1\text{H}$  ЯМР: (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

0.09 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(14)$ ), 1.19 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(7)$ ), 2.27 (dd,  $J = 13.5, 6.9$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.51 (dd,  $J = 13.5, 11.2$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 3.18 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(8)$ ), 3.77 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(13)$ ), 4.02 (dd,  $J = 11.2, 6.9$ , 1 H,  $\text{HC}(4)$ ), 4.47 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 4.85 (s, 1 H,  $\text{HC}(2)$ ), 6.81 (d,  $J = 8.6$ , 2 H,  $\text{HC}(11)$ ), 7.19 (d,  $J = 8.6$ , 2 H,  $\text{HC}(10)$ ).

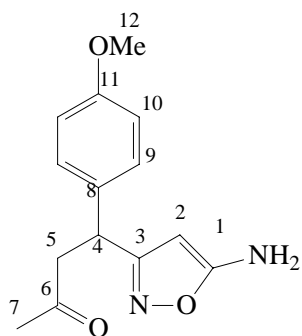
$^{13}\text{C}$  ЯМР: (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

1.7 (C(14)), 26.4 (C(7)), 39.1 (C(4)), 44.2 (C(5)), 48.6 (C(8)), 55.2 (C(13)), 79.2 (C(2)), 100.6 (C(6)), 114.0 (C(11)), 128.8 (C(10)), 135.3 (C(9)), 158.8 (C(12)), 168.2 and 169.1 (C(1) and C(3)).

$^{29}\text{Si}$  ЯМР: (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

10.58

TLC:  $R_f$  0.56 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]



**Данные для 17:**

mp: 87-91<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

2.11 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 2.84 (dd, *J* = 13.0, 6.6, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.35 (dd, *J* = 13.0, 7.9, 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.72 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(12)), 4.39 (dd, *J* = 6.6, 7.9, 1 H, HC(4)), 4.53 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 4.78 (s, 1 H, HC(2)), 6.81 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(10)), 7.19 (d, *J* = 8.6, 2 H, HC(9)).

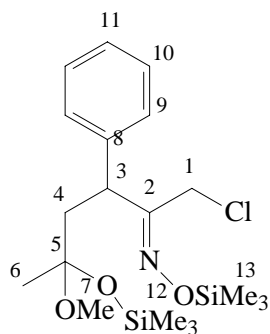
<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

30.4 (C(7)), 38.4 (C(4)), 47.7 (C(5)), 55.2 (C(12)), 79.7 (C(2)), 114.1 (C(10)), 128.8 (C(9)), 133.5 (C(8)), 158.5 (C(11)), 167.1 and 168.6 (C(1) and C(3)), 206.9 (C(4)).

TLC: R<sub>f</sub> 0.37 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]

**Взаимодействие ASENA 5d с 1-метилимидазолом.**

К раствору TMSCl (5.5 ммол, 0.81 мл) и N-метилимидазола (6 ммол, 0.43 мл) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 мл) в течение 1 мин. прибавили 0.5M раствор ASENA в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 мл) при 0<sup>0</sup>C. Выдержали 12 часов при той же температуре. Перенесли в двухфазную систему NaHCO<sub>3</sub> (нас. р-р) (10 мл)/ EtOAc (50 мл). Органический слой промыли 2 раза Brine (10 мл). Сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Хроматографировали на силикагеле. Получили 1.35 g (91%) **19**.



**Данные для 21:**

mp: oil

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

0.12 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(13)), 0.23 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(14)), 1.32 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(6)), 2.50 (d, *J* = 6.1, 2 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.25 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(7)), 4.08 (d, *J* = 7.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 4.16 (d, *J* = 7.5, 1 H, H<sub>2</sub>C(1)), 4.73 (t, *J* = 6.1, 1 H, H<sub>3</sub>C(3)), 7.18 – 7.45 (m, 5 H, HC(9), HC(10) and HC(11)).

<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

-0.8 (C(13)), 1.7 (C(12)), 25.9 (C(6)), 39.7 (C(3)), 41.5 (C(4)), 43.5 (C(1)), 48.6 (C(7)), 100.7 (C(5)), 126.5, 128.2 and 128.7 (C(9), C(10) and C(11)), 140.7 (C(8)), 161.7 (C(2)).

<sup>29</sup>Si ЯМР: (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

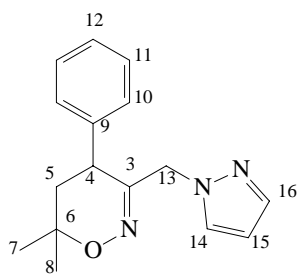
10.45 (COSi) 26.08 (NOSi)

TLC: R<sub>f</sub> 0.79 (EtOAc/HexH, 1/1) [UV]

**Присоединение триметилсилилпиразола к ASENA, катализ TMSOTf.**

К раствору триметилсилилпиразола (1 ммол, 0.14 g) и триметилсилилтрифлата (0.1 ммол, 20 мкл) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 мл) при – 78<sup>0</sup>C в течение 10 мин. прибавили раствор ASENA в 2 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Температуру подняли до – 30 <sup>0</sup>C. Выдержали 18 часов. Перенесли в двухфазную систему NaHCO<sub>3</sub> (нас. р-р) (10 мл)/ EtOAc (15 мл). Органический слой промыли 2 раза Brine (5 мл). Сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Хроматографировали на силикагеле. Получили 0.08 g (30%) **22** и 0.04 g (18%) бесцветного масла **23**.

По аналогичной методике, но при использовании эквивалента триметилсилилтрифлата и проведении реакции при  $-78^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов спирт **23** был выделен с выходом 46%.



**Данные для 22:**

**mp:** 74-77 (EtOAc/PE = 1/1)

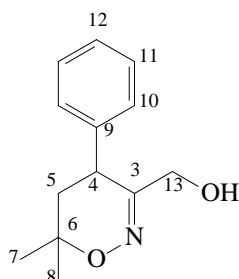
**$^1\text{H}$  ЯМР:** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

1.22 and 1.35 (2s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(7)$  and  $\text{H}_3\text{C}(8)$ ), 1.90 (dd,  $J = 13.2, 11.8$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.04 (dd,  $J = 13.2, 8.1$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 3.24 (dd,  $J = 8.1, 11.8$ , 1 H,  $\text{HC}(4)$ ), 4.60 and 4.68 (2d,  $J = 14.0, 2$  H,  $\text{H}_2\text{C}(13)$ ), 6.20 (dd,  $J = 1.8, 2.2$ , 1 H,  $\text{HC}(15)$ ), 7.12 – 7.30 (m, 6 H,  $\text{HC}(10)$ ,  $\text{HC}(11)$ ,  $\text{HC}(12)$ ,  $\text{HC}(14)$ ), 7.51 (d,  $J = 2.2$ ,  $\text{HC}(16)$ ).

**$^{13}\text{C}$  ЯМР:** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

22.6 and 28.3 ( $\text{C}(7)$  and  $\text{C}(8)$ ), 37.8 ( $\text{C}(4)$ ), 40.8 ( $\text{C}(5)$ ), 53.8 ( $\text{C}(13)$ ), 75.0 ( $\text{C}(6)$ ), 105.7 ( $\text{C}(15)$ ), 127.4, 128.4 and 129.1 ( $\text{C}(10)$ ,  $\text{C}(11)$ ,  $\text{C}(12)$ ), 129.8 ( $\text{C}(14)$ ), 139.6 ( $\text{C}(9)$ ), 139.9 ( $\text{C}(16)$ ), 155.0 ( $\text{C}(3)$ ).

**TLC:**  $R_f$  0.42 (hexane/EtOAc, 1/1) [UV]



**Данные для 23:**

**mp:** oil

**$^1\text{H}$  ЯМР:** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

1.27 and 1.34 (2s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(7)$  and  $\text{H}_3\text{C}(8)$ ), 1.90 (dd,  $J = 14.0, 11.8$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.05 (dd,  $J = 14.0, 8.1$ , 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(5)$ ), 2.7 (br, 1 H, OH), 3.51 (dd,  $J = 8.1, 11.8$ , 1 H,  $\text{HC}(4)$ ), 3.90 (s, 2 H,  $\text{H}_2\text{C}(13)$ ), 7.12 – 7.30 (m, 5 H,  $\text{HC}(10)$ ,  $\text{HC}(11)$ ,  $\text{HC}(12)$ ).

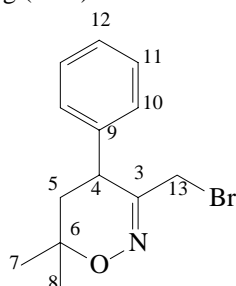
**$^{13}\text{C}$  ЯМР:** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

22.8 and 28.4 ( $\text{C}(7)$  and  $\text{C}(8)$ ), 37.6 ( $\text{C}(4)$ ), 40.4 ( $\text{C}(5)$ ), 62.3 ( $\text{C}(13)$ ), 74.8 ( $\text{C}(6)$ ), 127.4, 128.2 and 129.0 ( $\text{C}(10)$ ,  $\text{C}(11)$ ,  $\text{C}(12)$ ), 139.5 ( $\text{C}(9)$ ), 156.9 ( $\text{C}(3)$ ).

**TLC:**  $R_f$  0.26 (hexane/EtOAc, 1/1) [UV]

**Взаимодействие ASENA 5e с TMSBr.**

К раствору TMSBr (5.5 ммол, 0.73 мл) и триэтиламина (0.5 ммол, 0.07 мл) в MeCN (10 мл) в течение 1 мин. прибавили 0.5 М раствор ASENA в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8 мл) при  $-30^{\circ}\text{C}$ . Выдержали 12 часов при той же температуре. Перенесли в двухфазную систему  $\text{NaHCO}_3$  (нас. р-р) (10 мл)/ EtOAc (50 мл). Органический слой промыли 2 раза Brine (10 мл). Сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Хроматографировали на силикагеле. Получили 0.59 g (42%) **19**.





Данные для 19:

mp: 97-99<sup>0</sup>C (PE)

<sup>1</sup>H ЯМР: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

1.34 and 1.39 (2s, 6 H, H<sub>3</sub>C(7) and H<sub>3</sub>C(8)), 1.98 (dd,  $J = 13.5, 12.5$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 2.13 (dd,  $J = 13.5, 8.1$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(5)), 3.65 (d,  $J = 10.3$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(13)), 3.87 (dd,  $J = 8.1, 12.5$ , 1 H, HC(4)), 4.03 (d,  $J = 10.3$ , 1 H, H<sub>2</sub>C(13)), 7.17 – 7.41 (m, 5 H, HC(10), HC(11), HC(12)).

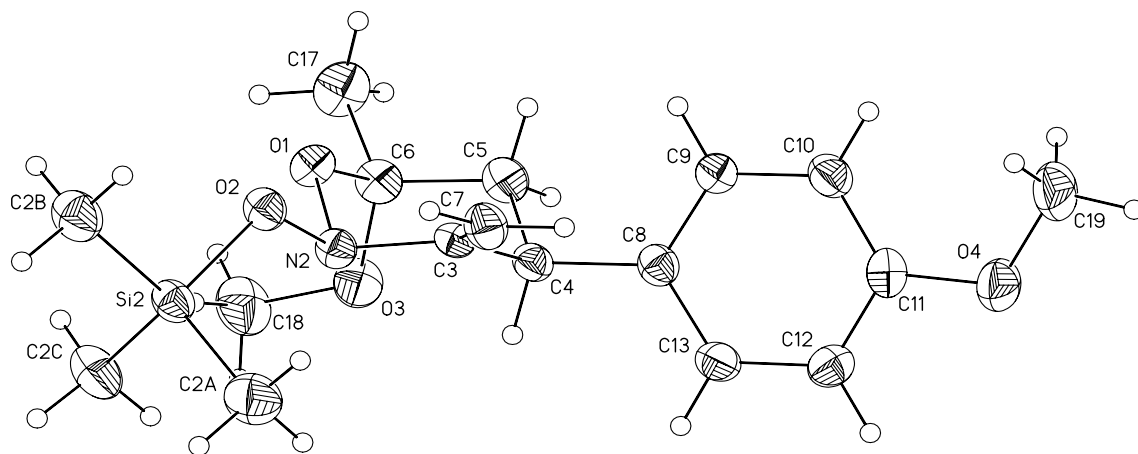
<sup>13</sup>C ЯМР: (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

23.1 and 28.3 (C(7) and C(8)), 31.7 (C(13)), 37.0 (C(4)), 40.2 (C(5)), 75.6 (C(6)), 127.6, 128.3 and 129.2 (C(10), C(11), C(12)), 139.2 (C(9)), 155.4 (C(3)).

TLC: R<sub>f</sub> 0.79 (hexane/EtOAc, 1/1) [UV]

Рентгеноструктурные данные для 5d и 3d.

Рисунок 1. Структура 5d.



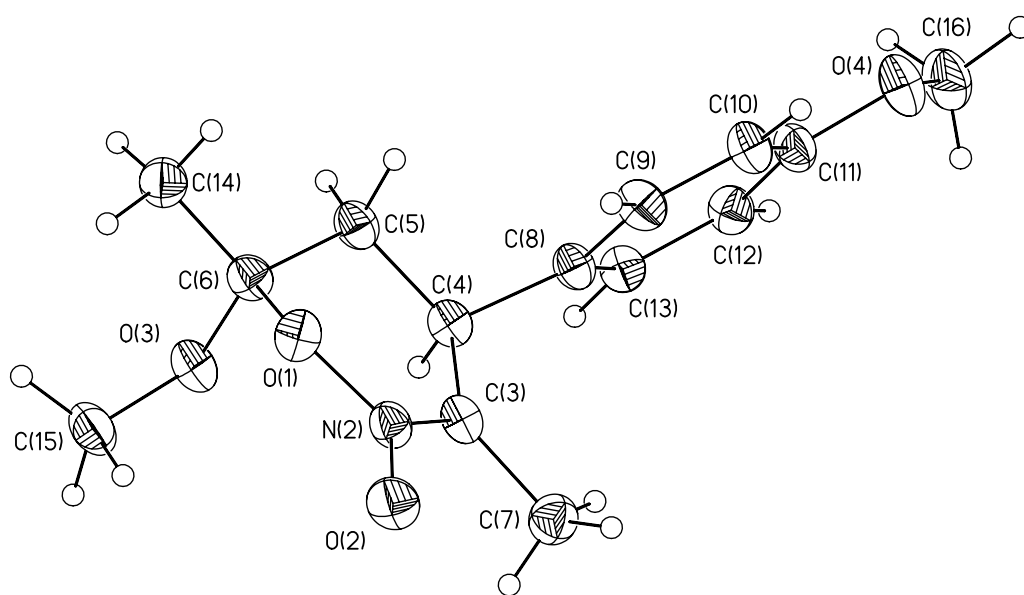
**Таблица 1.** Длины связей [Å] и углы [°] для **5d**.

Si(2)-O(2)	1.6825(14)	O(4)-C(11)	1.375(2)
Si(2)-C(2C)	1.844(2)	O(4)-C(19)	1.422(3)
Si(2)-C(2A)	1.847(2)	C(4)-C(8)	1.513(3)
Si(2)-C(2B)	1.848(2)	C(4)-C(5)	1.532(3)
O(1)-C(6)	1.430(2)	C(5)-C(6)	1.516(3)
O(1)-N(2)	1.4806(19)	C(6)-C(17)	1.515(3)
N(2)-O(2)	1.4128(19)	C(8)-C(9)	1.381(3)
N(2)-C(3)	1.442(2)	C(8)-C(13)	1.389(3)
O(3)-C(6)	1.404(2)	C(9)-C(10)	1.390(3)
O(3)-C(18)	1.420(3)	C(10)-C(11)	1.377(3)
C(3)-C(7)	1.318(3)	C(11)-C(12)	1.383(3)
C(3)-C(4)	1.517(2)	C(12)-C(13)	1.382(3)
O(2)-Si(2)-C(2C)	111.64(9)	C(3)-C(4)-C(5)	108.09(15)
O(2)-Si(2)-C(2A)	109.31(10)	C(6)-C(5)-C(4)	110.65(15)
C(2C)-Si(2)-C(2A)	109.61(12)	O(3)-C(6)-O(1)	111.55(15)
O(2)-Si(2)-C(2B)	101.38(9)	O(3)-C(6)-C(17)	113.39(16)
C(2C)-Si(2)-C(2B)	112.47(11)	O(1)-C(6)-C(17)	103.10(15)
C(2A)-Si(2)-C(2B)	112.19(11)	O(3)-C(6)-C(5)	105.51(15)
C(6)-O(1)-N(2)	112.43(13)	O(1)-C(6)-C(5)	109.88(15)
O(2)-N(2)-C(3)	109.85(13)	C(17)-C(6)-C(5)	113.52(17)
O(2)-N(2)-O(1)	99.03(12)	C(9)-C(8)-C(13)	117.49(18)
C(3)-N(2)-O(1)	108.44(13)	C(9)-C(8)-C(4)	121.65(17)
N(2)-O(2)-Si(2)	113.85(10)	C(13)-C(8)-C(4)	120.82(16)
C(6)-O(3)-C(18)	116.71(16)	C(8)-C(9)-C(10)	122.09(18)
C(7)-C(3)-N(2)	122.41(17)	C(11)-C(10)-C(9)	119.09(18)
C(7)-C(3)-C(4)	126.63(17)	O(4)-C(11)-C(10)	124.07(18)
N(2)-C(3)-C(4)	110.62(14)	O(4)-C(11)-C(12)	115.83(17)
C(11)-O(4)-C(19)	116.65(16)	C(10)-C(11)-C(12)	120.10(18)
C(8)-C(4)-C(3)	113.03(15)	C(13)-C(12)-C(11)	119.88(18)
C(8)-C(4)-C(5)	113.39(15)	C(12)-C(13)-C(8)	121.33(17)

**Таблица 2.** Торсионные углы [°] для **5d**.

C(6)-O(1)-N(2)-O(2)	177.37(13)	N(2)-O(1)-C(6)-C(17)	-179.87(14)
C(6)-O(1)-N(2)-C(3)	62.82(17)	N(2)-O(1)-C(6)-C(5)	-58.54(18)
C(3)-N(2)-O(2)-Si(2)	-119.31(12)	C(4)-C(5)-C(6)-O(3)	-65.78(18)
O(1)-N(2)-O(2)-Si(2)	127.23(10)	C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	54.6(2)
C(2C)-Si(2)-O(2)-N(2)	-48.50(14)	C(4)-C(5)-C(6)-C(17)	169.45(16)
C(2A)-Si(2)-O(2)-N(2)	72.93(14)	C(3)-C(4)-C(8)-C(9)	-70.1(2)
C(2B)-Si(2)-O(2)-N(2)	-168.46(12)	C(5)-C(4)-C(8)-C(9)	53.4(2)
O(2)-N(2)-C(3)-C(7)	16.9(2)	C(3)-C(4)-C(8)-C(13)	107.82(19)
O(1)-N(2)-C(3)-C(7)	124.14(18)	C(5)-C(4)-C(8)-C(13)	-128.71(18)
O(2)-N(2)-C(3)-C(4)	-169.38(13)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.0(3)
O(1)-N(2)-C(3)-C(4)	-62.14(17)	C(4)-C(8)-C(9)-C(10)	176.94(17)
C(7)-C(3)-C(4)-C(8)	-1.1(3)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.0(3)
N(2)-C(3)-C(4)-C(8)	-174.54(14)	C(19)-O(4)-C(11)-C(10)	4.2(3)
C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	-127.5(2)	C(19)-O(4)-C(11)-C(12)	-176.07(19)
N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	59.11(18)	C(9)-C(10)-C(11)-O(4)	-179.49(18)
C(8)-C(4)-C(5)-C(6)	179.84(15)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-54.02(19)	O(4)-C(11)-C(12)-C(13)	179.80(17)
C(18)-O(3)-C(6)-O(1)	59.0(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.5(3)
C(18)-O(3)-C(6)-C(17)	-56.9(2)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-0.6(3)
C(18)-O(3)-C(6)-C(5)	178.30(17)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	1.4(3)
N(2)-O(1)-C(6)-O(3)	58.11(18)	C(4)-C(8)-C(13)-C(12)	-176.62(17)

Рисунок 2. Структура 3d.



**Таблица 3.** Длины связей [Å] и углы [°] для **3d**.

O(1)-N(2)	1.429(3)	C(4)-C(5)	1.532(4)
O(1)-C(6)	1.457(3)	C(4)-C(8)	1.533(4)
O(2)-N(2)	1.268(3)	C(5)-C(6)	1.510(4)
N(2)-C(3)	1.302(3)	C(6)-C(14)	1.512(4)
O(3)-C(6)	1.408(3)	C(8)-C(13)	1.383(3)
O(3)-C(15)	1.442(3)	C(8)-C(9)	1.411(3)
C(3)-C(7)	1.492(4)	C(9)-C(10)	1.377(4)
C(3)-C(4)	1.503(3)	C(10)-C(11)	1.391(4)
O(4)-C(11)	1.374(3)	C(11)-C(12)	1.394(4)
O(4)-C(16)	1.426(4)	C(12)-C(13)	1.391(4)
		O(1)-C(6)-C(14)	103.40(19)
N(2)-O(1)-C(6)	114.86(17)	C(5)-C(6)-C(14)	113.8(2)
O(2)-N(2)-C(3)	127.3(2)	C(13)-C(8)-C(9)	117.4(2)
O(2)-N(2)-O(1)	111.17(18)	C(13)-C(8)-C(4)	122.1(2)
C(3)-N(2)-O(1)	121.5(2)	C(9)-C(8)-C(4)	120.4(2)
C(6)-O(3)-C(15)	114.9(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.7(2)
N(2)-C(3)-C(7)	116.6(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120.9(2)
N(2)-C(3)-C(4)	123.2(2)	O(4)-C(11)-C(10)	116.3(2)
C(7)-C(3)-C(4)	120.1(2)	O(4)-C(11)-C(12)	124.4(2)
C(11)-O(4)-C(16)	117.2(2)	C(10)-C(11)-C(12)	119.3(2)
C(3)-C(4)-C(5)	112.3(2)	C(13)-C(12)-C(11)	119.1(2)
C(3)-C(4)-C(8)	111.2(2)	C(8)-C(13)-C(12)	122.4(2)
C(5)-C(4)-C(8)	111.0(2)		
C(6)-C(5)-C(4)	111.7(2)		
O(3)-C(6)-O(1)	109.76(19)		
O(3)-C(6)-C(5)	107.6(2)		
O(1)-C(6)-C(5)	107.9(2)		
O(3)-C(6)-C(14)	114.2(2)		

**Таблица 4.** Торсионные углы [°] для **3d**.

---

C(6)-O(1)-N(2)-O(2)	-153.34(19)
C(6)-O(1)-N(2)-C(3)	27.9(3)
O(2)-N(2)-C(3)-C(7)	2.7(4)
O(1)-N(2)-C(3)-C(7)	-178.7(2)
O(2)-N(2)-C(3)-C(4)	178.7(2)
O(1)-N(2)-C(3)-C(4)	-2.7(3)
N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	7.2(3)
C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	-176.9(2)
N(2)-C(3)-C(4)-C(8)	132.3(2)
C(7)-C(3)-C(4)-C(8)	-51.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-35.4(3)
C(8)-C(4)-C(5)-C(6)	-160.5(2)
C(15)-O(3)-C(6)-O(1)	60.9(3)
C(15)-O(3)-C(6)-C(5)	178.0(2)
C(15)-O(3)-C(6)-C(14)	-54.7(3)
N(2)-O(1)-C(6)-O(3)	62.1(2)
N(2)-O(1)-C(6)-C(5)	-54.8(2)
N(2)-O(1)-C(6)-C(14)	-175.64(19)
C(4)-C(5)-C(6)-O(3)	-59.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	58.5(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(14)	172.6(2)
C(3)-C(4)-C(8)-C(13)	121.7(2)
C(5)-C(4)-C(8)-C(13)	-112.5(3)
C(3)-C(4)-C(8)-C(9)	-60.5(3)
C(5)-C(4)-C(8)-C(9)	65.2(3)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	1.7(4)
C(4)-C(8)-C(9)-C(10)	-176.2(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.4(4)
C(16)-O(4)-C(11)-C(10)	-177.2(3)
C(16)-O(4)-C(11)-C(12)	3.2(4)
C(9)-C(10)-C(11)-O(4)	178.5(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.8(4)
O(4)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.3(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.0(4)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-2.5(4)
C(4)-C(8)-C(13)-C(12)	175.3(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	1.1(4)

---

