

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени САДРИДИНА АЙНИ**

**УДК 547+547.9
ББК 24.2+ 24. 236
Г-94**

На правах рукописи

ГУЛОВ ТОИР ЕРОВИЧ

**МЕРКУРИРОВАНИЕ АРИЛЦИКЛОПРОПАНОВ И
ВОЗМОЖНОСТИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АДДУКТОВ РЕАКЦИИ:
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВО
ФТОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ**

**Диссертация на соискание ученой
степени доктора химических наук по
специальности 02.00.03 - Органическая химия**

**Научный консультант: доктор
химических наук, член корреспондент
Академия образования Таджикистан,
профессор Бандаев С. Г.**

Душанбе —2025

ОГЛАВЛЕНИЕ.

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА I. АРИЛЬЦИКЛОПРОПАНЫ В РЕАКЦИИ МЕРКУРИРОВАНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ орто-ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПИЛБЕНЗОЛОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	
1.1. Фенилциклопропаны в реакции меркурирования.....	21
1.1.1. Взаимодействие солей ртути с алкил и моно замещенными фенилциклопропанами	22
1.1.2. Меркурирование замещенных <i>ортонитро</i> фенил циклопропанов.....	32
1.1.3. Меркурирование 1-замещенных фенилциклопропанов.....	37
1.1.4. Меркурирование дифенилциклопропанов.....	40
1.1.5. Меркурирование <i>моно</i> - и <i>ди</i> -галогенфенилциклопропанов.....	44
1.2. Внутримолекулярные превращения и возможности функционализации орто-замещенных иклопропилбензолов.....	48
1.2.1. Галогендемеркурирование меркур сольвоаддуктов.....	49
1.2.2. Циклические ионы из о-нитро замещённых бензолов и их превращения.....	54
1.2.3. Циклические ионы из о-нитрофенилциклопропанов.....	60
1.2. 4. Кислотно-катализируемые превращения N-тиоацил-2- циклопропил- и N-тиоацил-2-циклопропилметиланилинов.....	64
1.2.5. Синтез орто-нитрозоацилбензолов из орто-нитрозамещенных бензиловых спиртов и их производных.....	69
1.2.6. Циклопропилбензойные кислоты в синтезе фталидо- 3,4-дигидроизокумаринов.....	72
1.2.7. Циклические ионы из 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формил гидроксипропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте.....	76
1.3. Выводы по первой главы.....	81
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
II.1. Синтез исходных соединений.....	85
II.1.1. Синтез 1- замещенные-2-фенилциклопропанов.....	85
II.1.2. Синтез о-нитрофенилциклопропанов нитрованием соответствующих углеводов.....	86
II.2. Взаимодействия фенилциклопропанов с солями ртути.....	90
II.2.1. Меркурирование 1-алкил-2-аришциклопропанов.....	90

II.2.2. Сольвомеркурирования нитрофенилциклопропанов.....	97
II.2.3. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3- хлормеркур-1-формилоксипропанов.....	99
II.3. Бензилциклопропаны в реакции сольвомеркурирования.....	103
II.3.1. Сольвомеркурирования алкил замещённых бензилциклопропанов.....	103
II.3.2. Меркурирование нитробензилциклопропанов.....	104
II.3.2.1. Кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2 нитробензилциклопропана.....	105
II.3.3. Меркурирование 4,5-этилендиокси- 2-нитробензилциклопропана и функционализации полученного продукта реакции.....	106
II.3.3.1. Кислотно – катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 4,5-этилендиокси-2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния.....	106
II.3.4. Меркурирование 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана.....	110
II.3.4.1. Кислотно – катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлизированные ионы 3,4-дигидро- N -оксо-2- бензоксазиния.....	111
II.4. Возможности функционализации аддуктов реакции меркурирование арилциклопропанов.....	113
II.4.1. Галогендемеркурирование меркур сольвоаддуктов.....	113
II.4.2. Анионотропные превращения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте.....	120
II.4.2.1. Синтез исходных 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров.....	120
II.4.2.2. Внутримолекулярные превращения соединений (119,114,123, 118) во фторсульфоновой кислоте (стандартная методика).....	121
II.4.3. Аддукты сольвомеркурирования 2-итрофенилциклопропанов в синтезе <i>орто</i> -нитрозопропиофеноны.....	124
II.4.3.1. Кислотно-катализируемое превращение 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур -1- формилгидроксипропанов в 2-нитрозопропиофеноны.....	124
II.4.3.2. Синтез β -замещенных 2-нитрозопропиофенонов из 3-бром- 1-(2-нитрофенил)-1-пропанолов и их сложных эфиров.....	126
II.4.3.3. Циклизация β -замещенных 2-нитрозопропиофенонов в бенз[с]-изоксазолы.....	128

II.5. Аддукты сольвомеркурирования 2-нитрофенилциклопропанов в синтезе 1,4-бензодиазепинонов-2.....	130
II.5. 1. Дегидрогалогенирования 3-(β -бромэтил)бенз[с]изоксазолов оксидом алюминия.....	132
II.5. 2. [2+2] –Циклоприсоединение 3-винилбенз[с] изоксазолов.....	133
II.5.3. Восстановление бенз[с]изоксазолов в соответствующие 2-аминокетонов.....	135
II.5.4. Ацилирование орто-аминокетонов хлор ангидридом бромуксусной кислоты.....	137
II.5.5. Синтез 1,4-бензодиазепин-2-онов.....	140
ГЛАВА III. ВОЗМОЖНОСТИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АДДУКТОВ РЕАКЦИИ МЕРКУРИРОВАНИЕ АРИЛЦИКЛОПРОПАНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВО ФТОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТ.....	138
III.1. Меркурирование 1 - алкил-2-арилциклопропанов	139
III.1.1. Стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурирования 1 - алкил-2-арилциклопропанов.....	152
III.2. Меркурирование 1- метил-2-(орто-нитрофенил)циклопропанов.....	155
III.2.1. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3- хлор-меркур-1- ормилоксипропанов.....	160
III.3. Бензилциклопропаны в реакции сольвомеркурирования.....	169
III.3.1. Сольвомеркурирования алкил замещённых бензил циклопропанов.....	169
III.3.2. Меркурирование нитробензилциклопропанов.....	173
III.3.2.1. Кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропана.....	177
III.3.3. Меркурирование замещенных орто-нитробензилциклопропанов.....	180
III.3.3.1. Меркурирование 4,5-этилендиокси- 2-нитробензилциклопропана и функционализации полученного продукта реакции.....	180
III.3.3.2. Кислотно – катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 4,5-этилендиокси-2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные метал-лированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния.....	186
III.3.3.3. Меркурирование 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана.....	192
III.3.3.4. Кислотно – катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные	

металлированные ионы 3,4-дигидро- N -оксо-2,1-бензоксазиния.....	195
III.4. Возможности функционализации аддуктов реакции меркурирование арилциклопропанов.....	198
III.4.1. Галогендемеркурирование меркурисольвааддуктов.....	198
III.4.2. Аниотропные превращения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпро- панолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте.....	205
III.4.3. Кислотно-катализируемое превращение 1-(2-нитрофенил)-3-хлор- меркур-1- формилгидроксипропанов в 2-нитропропиофеноны.....	213
III.4.4. Кислотно-катализируемое превращение 3-бром-2-метил-1-(2-нитро- фенил)-1-пропанолов и их сложных эфиров в 2-нитропропиофеноны.....	217
III.5.Использование 2-нитропропиофенонов в синтезе 1,4- бенздиазепинонов-2.....	220
III.5.1. Синтезы на основе β -хлормеркур-2-нитропропиофенонов.....	220
III.5.2. Синтез 3-(β -галоген этил)- и 3-винилбенз [с] изоксазолов.....	225
III.5.3. 3-Винилбенз [с] изоксазолов в синтезе 1,2-бисгетероцикллил- цикло бутанов.....	229
III.5.4. Синтез 1,4-бенздиазепинонов-2 на основе1,2-бисгетероцикллил- Цикло бутанов.....	236
Рекомендации по практическому использованию результатов.....	245
Выводы.....	249
Литература.....	246

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Исследование реакционной способности функционально замещенных арилциклопропанов в последнее время бурно развивается. Интерес исследователей к соединениям этого класса свидетельствует о том, что данные субстраты могут быть удобными исходными материалами для синтеза органических соединений различных классов. Это обусловлено не только поиском среди них практически важных веществ многоцелевого назначения, но и уникальным химическим поведением трехуглеродного цикла. Наиболее важными и практически ценными из найденных превращений следует признать трансформацию функционально замещенных арилциклопропанов под действием кислот непосредственно в азотсодержащие и кислородсодержащие гетероциклические соединения.

Основополагающими в превращениях орто-замещенных арилциклопропанов в отвечающие им гетероциклы является способность трехуглеродного цикла относительно легко генерировать карбениевый центр бензильного типа под действием сильных протонных кислот и способность находящейся в орто-положении функциональной группы участвовать во внутримолекулярной нуклеофильной стабилизации образовавшегося карбокатиона. Сказанное можно проиллюстрировать двумя различными типами превращений орто-замещенных фенилциклопропанов, для которых в одном случае выполняются оба требования прямого внутримолекулярного превращения в гетероциклы, в другом случае одно из требований не может быть реализовано, и гетероцикл непосредственно не образуется.

Важное место в этом ряду занимает реакция меркурирования последних (реакция Левиной), завершающаяся образованием продуктов присоединения по малому циклу. В большинстве своем, в условиях реакции меркурирования до наших исследований изучалось поведение арилзамещенных циклопропанов или циклопропенов, содержащих в ароматическом кольце и в малом цикле не только углеводородные радикалы,

но и электронодонорные заместители. При этом основные вопросы были связаны с направлением раскрытия циклопропанового кольца, со стерическими результатами этого раскрытия и с выяснением механизма этой реакции. Очень мало внимания уделялось границам ее применимости в тонком органическом синтезе. Вместе с тем изучение возможностей функционализации продуктов реакции меркурирования в применении к циклопропанам могло бы значительно расширить ассортимент реакций, применяемых в решении одной из главных задач органической химии - синтезе новых веществ с потенциально полезными свойствами.

К числу функциональных групп, с участием которых, как было уже экспериментально подтверждено, может осуществляться прямая внутримолекулярная кислотно-катализируемая трансформация орто-замещенных фенилциклопропанов в гетероциклические соединения, относятся такие группы, как нитрогруппа, ациламинная, арилазогруппа, карбоксильная, замещенная карбиминовая группа (основание Шиффа), аминокарбонильная.

Степень изученности темы. Важно подчеркнуть, что несмотря на большое число работ, посвященных синтетическому использованию различным образом замещенных циклопропанов, в опубликованных обзорных статьях не имеются данные, отражающие превращения циклопропилсодержащих соединений с участием орто-заместителей, расположенных в ароматических фрагментах. В тоже время опубликованные до настоящего времени данные по внутримолекулярным взаимодействиям и перегруппировкам орто-замещенных арилциклопропанов свидетельствуют о широких перспективах реакций такого типа в синтезе труднодоступных гетероциклических соединений или полифункционализированных ароматических производных на основе арилированных циклопропанов.

Принимая во внимание выше сказанное, мы в своей работе обратились к циклопропанам, содержащим в своем составе в различных сочетаниях фенильные и бензильные группы, нитрогруппу, атомы галогена и изучили их

поведение в кислотно-катализируемых реакциях. С одной стороны, наличие указанных заместителей в малом цикле давало возможность получения новых теоретических данных по реакционной способности изучаемых нами циклопропилсодержащих субстратов и выяснения перспектив их использования в органическом синтезе. С другой стороны, открывало дополнительные возможности для функционализации целевых соединений за счет заместителей, специально вводимых в ароматическое ядро исходных арилциклопропанов до реакции модификации циклопропанового фрагмента.

В поисках новых примеров непосредственной трансформации орто-функционально замещенных фенил, и бензилциклопропанов в гетероциклические соединения в настоящей работе была поставлена задача осуществить синтез 2-нитрофенил, 2-ациламинофенил, 2-аминофенилциклопропанов а так же β -замещённых пропиофенонов и изучить возможность их превращения в соответствующие гетероциклические соединения.

Следовательно, данное исследование направленно на систематическое изучение реакции меркурирования арилциклопропанов для получения новой информации о том, какие факторы и в какой степени влияют на протекание реакции, а также получение дополнительных данных о механизме этой реакции: о стереохимии присоединения солей ртути к циклопропану и о строении интермедиатов, отвечающих за конечный результат. Другим аспектом исследования в нашем случае явилось выяснение возможностей функционализации сольвоаддуктов для получения сложных функционально замещенных молекул, подход к которым иными путями представляется весьма проблематичным. Особое внимание уделялось превращениям орто-замещенных арилцикло-пропанов, широкие возможности, использования которых в органическом синтезе общеизвестны.

Отношение исследований к программам (проектам) или научным темам. Работа проводилась в соответствии с планом НИР кафедры органической и биологической химии Таджикского государственного

педагогического университета имени Садриддина Айни, проектом бюджетного распоряжения республики Таджикистан по научным темам: «Разработка способов стерео селективного превращения арилциклопропанов и аллил бензолов в полифункциональные соединения». (№ государственной регистрации № ГР 0102ТД978), «Разработка способов стерео селективного превращения гем-дигалогенциклопропанов в 5-галогенизоксазолы» (№ государственной регистрации № ГР 0117 ТД 00801), указ Президента Республики Таджикистан от 31.01.2020 года об объявлении 2020-2040 годов «Двадцатилетием изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования», и договора о научном и учебном сотрудничестве между Таджикским государственным педагогическим университетом имени Садриддина Айни и Химическим факультетом Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова от 2012 года.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1. Цель исследования: Цель данной работы состояла в изучении и совершенствовании реакции оксимеркурирования 1-замещенных-2-арилциклопропанов с целью получения новой информации о том, какие факторы и в какой степени влияют на протекание реакции, а также получение достаточных данных о механизме этой реакции: о строении интермедиатов, отвечающих за конечный результат реакции и о стереохимии присоединения солей ртути к циклопропану. Важным аспектом исследования в этом случае явилось выяснение возможностей синтетического использования аддуктов реакции для получения сложных органических молекул, получить которых иными путями представляется весьма сложным. Особое внимание уделялось возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования арилциклопропанов и изучению их реакционной способности в кислотно-катализируемых реакциях с использованием нитрозирующих реагентов.

2. Задачи исследования:

- исследование реакционной способности и механизм раскрытия циклопропанового кольца при меркурирование 1-алкил-2-арилциклопропанов;
- поиск путей практического использования меркурисольвоаддуктов, образующиеся в результате реакции *орто*-нитрофенилциклопропанов с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте в синтезе труднодоступных полифункционализированных металлоорганических соединений;
- изучение взаимодействий донорно - акцепторных бензилциклопропанов с азотистой кислотой и выяснение возможностей использования этой реакции в синтезе замещенных изоксазолинов и изоксазолов;
- получение новых данных о возможностях образования из меркурисольвоаддуктов металлизированных циклических ионов и об их стабильности в растворах сильных кислот, о возможностях изомерных превращений этих ионов, а также их трансформации в неметаллизированные аналоги вследствие протодемеркурирования;
- возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования арилциклопропанов и использование их в органическом синтезе;
- аниотропные превращения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте;
- использование 2-нитропропиофенонов в синтезе 1,4-бенздиазепинонов-2
- поиск путей практического применения новых синтезированных полифункциональных производных аддуктов сольвомеркурирования *орто*-нитрозамещенных арилциклопропанов.

3. Объектом исследования являются производные арил- или гетарилциклопропаны, в частности производные 1-алкил-2-арилциклопропаны, бензилциклопропаны, *орто*-нитроарилциклопропаны, продукты сольвомеркурирования арилциклопропанов (γ -меркурирование спирты и их эфиры), β -замещенные *орто*- нитропропиофеноны и продукты их превращения.

4. Предмет исследования. Реакция меркурирования арил- или гетарил циклопропанов (реакция Левиной), завершающаяся образованием продуктов присоединения по малому циклу. Механизм и стереохимия реакции меркурирования арилциклопропанов, синтез и циклизация γ -меркурированных эфиров под действием дезоксидирующих реагентов, синтез и кислотно катализируемые превращения меркурисольвоаддуктов 2-нитрозоарилциклопропанов, синтез и аниотропные превращения 1-арил-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте.

5. Научная новизна исследования:

1. Систематически изучена реакция меркурирования (реакция Левиной) арилированных циклопропанов, установлены особенности и закономерности ее протекания и определены границы её использования в органическом синтезе.

2. Найдены новые эффективные системы сольвомеркурирования арилциклопропанов, содержащих заместители различной природы в ароматическом ядре или в малом цикле. Показано, что эти системы ("ацетат ртути + муравьиная кислота» или "нитрат ртути + уксусная кислота") обладают важными преимуществами перед использовавшимся до сих пор системами сольвомеркурирования: реакции с их использованием протекают значительно быстрее и с более высокими выходами, чем с участием солей ртути в применявшихся ранее растворителях (в этих условиях в реакцию вступают арилциклопропаны с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре, которые не активны в традиционно применявшихся системах меркурирования).

3. Разработано новое направление в химии продуктов реакции арилциклопропанов с солями двухвалентной ртути, открывающее широкие возможности синтеза полифункциональных замещенных ароматических соединений, карбо- и гетероциклических соединений, таких как 3-винилбенз/с/изоксазолов, 1,2-дизамещенные циклобутаны с различными арильными и гетарильными заместителями, 1,4-бензодиазепин-2-оны с новыми комбинациями заместителей в диазепиноновом цикле.

4. Установлено, что геометрические изомеры 1-алкил-,2-арилзамещенных циклопропанов могут реагировать с ацетатом ртути "аномально". Вопреки существующему утверждению, что цис- изомеры дизамещенных циклопропанов должны вступать в рассматриваемую реакцию значительно легче, получены доказательства обратной последовательности реагирования, транс-изомеры реагируют легче чем цис-изомеры.

5. Показано, что взаимодействие о-нитрофенилциклопропанов с меркурацетатом в муравьиной кислоте протекает по двум направлениям: основное направление - это сопряженное меркурирование, в котором гомомеркуриниевый ион атакуется нуклеофилом среды (муравьиной кислотой) и минорное направление, в котором тот же гомомеркуриниевый ион способен стабилизироваться с участием внутреннего нуклеофила-нитрогруппы. Образовавшийся в результате этого циклический ион и является предшественником соединений, образующихся в результате модификации последних под действием кислот.

6. Найдена новая реакция в ряду сольвоаддуктов арилциклопропанов одностадийная транс-формация 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропан-1-олов и их формиатов под действием серной кислоты (или олеума) в неизвестные ранее β -меркурзамещенные 2-нитрозопропиофеноны. На основе указанных нитрозоацилбензолов разработан способ синтеза β -хлормеркурэтилбенз/с/ изоксазолов.

7. Впервые из соответствующих сольвоаддуктов 2-нитрофенилциклопропанов под действием сильных кислот (H_2SO_4 , $HFSO_3$) синтезированы соли N-оксо-2,1-бензизоксазолиния, содержащие ртутный остаток в своем составе. Установлено, что гетероциклические ионы этих солей устойчивы в сильноокислых средах настолько, что их строение можно изучать непосредственно методами ЯМР. Указанные ионы N-оксо-2,1-бензизоксазолиния, как оказалось, ответственны за формирование β -хлормеркур-2-нитрозопропиофенонов и процессе превращения соответствующих меркур сольвоаддуктов под действием кислот.

6. Теоретическая значимость исследования заключается в разработке новых условий меркурирования арилциклопропанов, содержащих электроноакцепторных заместителей в ароматическом ядре, в изучении механизма меркурирования 1-алкил-2-арилциклопропанов и установлении стереохимического результата превращения циклопропанов, в определении строения интермедиатов которые в свою очередь зависят от природы растворителя и от влияния заместителей, находящихся как в ароматическом ядре, так и в малом цикле исходных субстратов, в изучении механизма одностадийной трансформации орто-нитрозамещенных хлормеркурпропанолов и их формиатов в 3-меркурированные орто-нитропропиофеноны, являющиеся представителями неизвестного ранее класса металлизированных нитрозоацилбензолов, в кислотно-катализируемой циклизации β -хлормеркур-2-нитропропиофенонов, которые могут служить методом синтеза полизамещенных бенз[с]изоксазолов, содержащих металлоорганическую функцию в боковой цепи. Найдено, что при взаимодействии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с HFSO_3 наблюдается аниотропные превращения последних и, как следствие, возникновение новых циклических фторсульфонатов.

7. Практическая значимость диссертации. Разработаны новые условия сольво меркурирования арилциклопропанов, позволяющих синтезировать меркур сольвоаддукты из субстратов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре и в малом цикле. Впервые систематически изучена реакция исходных функционализированных фенил- и бензилциклопропанов с солями ртути, предложен общий и эффективный метод синтеза широкого ассортимента γ -меркурированных спиртов и эфиров с различными функциональными заместителями, выявлены новые варианты и схемы их синтетического использования.

Экспериментально установлено, что цис-1,2-дизамещенные циклопропаны вступают в реакцию Левиной с меньшей скоростью, чем соответствующие им транс

- изомеры. Последнее может быть использовано как метод получения чистых цис-1,2-дизамещенных циклопропанов. Установлены закономерности хода реакции, определена ее стереохимия и показана зависимость стереохимии от строения субстрата и от природы имеющихся в нем заместителей.

Проведено систематическое изучение строения циклических ионов 2,1-бензизоксазолиния и 2,1-бензоксазиния, возникающих из сольвоаддуктов ортонитро-фенилциклопропанов в растворах сильных протонных кислот и определены ЯМР - критерии отнесения ионов к тому или иному типу.

Впервые показано, что ионы 2,1-бензизоксазолиния, содержащие ртутный остаток, в условиях реакции легко превращаются в соответствующие неметаллированные ионы 2,1-бензизоксазолиния и 2,1-бензоксазиния.

При взаимодействии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с HFSO_3 на кинетически контролируемой стадии в преобладающем количестве образуются фторсульфонаты. По мере выдерживания этих ионов в HFSO_3 при 20°C наблюдается аниотропные превращения последних и, как следствие, превращение циклических фторсульфонатов. Полное аниотропные превращение фторсульфонатов осуществляется за 84 часа с момента растворения 1-(2-нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)- 3-бромпропанолов, или их сложных эфиров во фторсульфоновою кислоте.

На основе аддуктов сольвомеркурирования орто-нитрофенилциклопропанов в муравьиной кислоте, разработаны новые методы синтеза труднодоступных бенз[с]изоксазолов, орто-ациланилинов, 1,4-бонзодиазепинонов - важных полупродуктов для тонкого органического синтеза и для получения биологически активных соединений.

Разработан общий универсальный подход к получению, очистке, определению стереохимических параметров большого ряда винилбенз/с/изоксазолов и бенз/с/изоксазолилциклобутанов, которые могут найти практическое применение.

8. На защиту выносятся следующие положения:

- результаты систематического исследования реакции оксимеркурирования замещенных арил и бензилциклопропанов солями ртути в муравьиной кислоте. Реакционная способность и стереохимия реакции;
- данные о получении гетероциклических ионов из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов;
- кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния;
- возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования арилциклопропанов;
- синтез арилированных производных 3-бромпропанолов реакцией галогендемеркурирование меркур сольвоаддуктов, которых весьма сложно синтезировать другими методами;
- аниотропные превращения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте и как следствие, возникновение смеси пяти и шестизвенных циклических фторсульфонатов, соотношение которых определяет термодинамика изомерных переходов указанных ионов.
- использование 2-нитропропиофенонов в синтезе 1,4-бенздиазепинонов-2
- кислотно-катализируемая циклизация β -хлормеркур-2-нитропропиофенонов как метод синтеза полизамещенных бенз[с]изоксазолов, содержащих металлоорганическую функцию в боковой цепи.
- восстановительное дезоксидирование и кислотно-катализируемая циклизация β -замещенных 2-нитропропиофенонов как эффективный метод синтеза бенз[с]изоксазолов, представляющих интерес как в качестве объектов для биологических исследований, так и в качестве полупродуктов для тонкого органического синтеза.

- высокая стерео селективность [2+2]-циклоприсоединения в ряду 3-винилбенз[с] изоксазолов в синтезе 1,2-бисгетероциклилциклобутанов
- синтез 1,4-бенздиазепинонов-2 на основе 1,2-бисгетероциклилциклобутанов.

Результаты этой части исследования показывают, что меркур сольвоаддукты 2-нитрофенил-циклопропанов, легко получаемые, по реакции Левиной, являются удобными синтонами для получения весьма труднодоступных арил и гетарилциклобутанов, химические и биологические свойства которых, без сомнения, могут представлять большой интерес.

9. Степень достоверности результатов:

- получение воспроизводимых и точных экспериментальных результатов на основе исследований;
- окончательные исследования на основе математической и современной статистики;
- сравнение результатов с данными приведенной в литературе, и их соответствие;
- достоверность установленных теоретических закономерностей и основных выводов диссертационной работы с основами органической химии.

Полученные данные были предоставлены и обоснованы современными физико-химическими методами исследования, статистической обработкой результатов.

Контроль за чистотой исходных соединений и индивидуальностью выделенных продуктов реакций проводился методом ГЖХ, а также хроматографированием на пластинках с незакрепленным тонким слоем окиси алюминия (Шст. активности) и на пластинках Silufol-254. ГЖХ-анализ (кроме ртутьорганических соединений) проводился на приборе "Цвет-104" и "ЛХМ-8МД", длина колонки 3 м, диаметр 4 мм неподвижная фаза 5% силоксановый эластомер 8Е-30, на хроматоне М-АW-DMCS, газ-носитель-гелий. Скорость подачи газа и температура анализа варьировались в зависимости от природы анализируемых соединений.

Спектры ПМР полученных в работе соединений сняты на приборах Varian N-60", "Briker AM-360", Varian XL-400" с рабочими частотами 60,360 и 400 МГц, соответственно, стандарт (внутренний или внешний)- ГМДС и ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C получены на приборе " Varian FT-80A" с рабочей частотой 20 МГц. Спектры ИК измеряли на приборах UR -20 и ИЛС-22 в вазелиновом масле или в пленке. Разделение смесей ртути органических соединений и очистку последних проводили с использованием водной кремневой кислоты. Элюенты: хлористый метилен, хлороформ или четыреххлористый углерод.

10. Соответствие диссертации паспорту научной специальности:

Диссертация соответствует нескольким пунктам паспорта специальности 02.00.03 – «Органическая химия»: По п.1. Изучение строения и свойств органических соединений с помощью химических, физико-химических, физических методов исследования и теоретических расчетов. - глава 2.3.; По п.2. Изучение реакционной способности и механизмов реакций органических соединений. Теоретическое описание взаимосвязей между строением, свойствами и реакционной способностью органических соединений - главы 1.2.; По п. 3. Открытие новых реакций органических соединений и методы их исследования - глава 2.3.; По п. 6. Промышленная органическая химия и научные основы технологии органического синтеза - гл. 2.3.

11. Личный вклад соискателя, научной степени исследования:

заключает в себя поиск, анализ и обобщение научных данных по возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования арилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте, формулировка цели и задач исследования, разработка подходов к их решению, проведение интерпретации и обобщения полученных результатов, формулировании выводов. Все включенные в диссертацию результаты, получены автором либо самостоятельно, либо при его непосредственном участии на всех этапах исследования: проведении синтезов, обработке результатов, доказательстве структуры соединений, написание и оформлении

публикаций, апробации результатов работы на международных, республиканских и вузовских конференциях.

12. Утверждение и внедрение результатов диссертации (Апробация работы).

Результаты работы доложены и обсуждены на ежегодных научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни, Душанбе, 2000-2023г.; 2nd International Conference on Chemistry and Application-Doha– Qatar.-2003; материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты» (Душанбе -2006); материалы республиканской конференции «Новые теоретические исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан» (Душанбе. -2010); материалы международной конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» (Душанбе. -2011); материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе. -2011); материалы международной конференции “Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения” (Душанбе. -2012); материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе. -2012); маводҳои конференсияи илмӣ-амалии Љумбуриявӣ дар мавзуи «Об барои ӯаёт», (Душанбе. -2013); European Conference on innovations in Technical and Natural Sciences -Avstria, (Vienna - 2014); материалы республиканской конференции «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан» (Душанбе. -2015); Научная конференция, посвященная 70-летию проф. Юсупова З.Ю. Вестник национального университета Таджикистана (Душанбе 2017); сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов

устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе. -2018); маводҳои конференсияи ҷумҳуриявӣ «Таъкиқи таълими тафриқа» (Душанбе. -2019); материалы республиканской конференции «Исследования дифференцированного образования» (Душанбе.-2019); материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в средне общеобразовательных школах и высших учебных заведениях» (Душанбе.-2019); материалы республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан» (Душанбе.-2020); международная научно-практическая конференция «Современные проблемы металлургической промышленности». Посвящается провозглашению четвертой национальной цели, индустриализации страны и 25-летию создания кафедры Металлургия» (Душанбе.-2021); материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» (Душанбе.-2023); материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» (Душанбе.-2023); материалы международной научно-теоретической конференции по теме «Развитие химической науки, технологии и экологии» (Душанбе. -2023); материалов международной научно-практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» (Душанбе.-2023), материалы международной научно-практической конференции по теме “Актуальные проблемы точных наук при подготовке высококвалифицированных специалистов в области образования, науки и техники” (Душанбе.-2023).

13. Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 60 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, включенных в базу данных Scopus и Web of Science, 20 статей в журналах рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией при Президенте Республики Таджикистан;

35 научных работ, опубликованных в материалах международных и республиканских конференциях и симпозиумов, защищены 2 малых патента. Имеется акт биологического испытания транс-1,2-Бис(1,3-дигидро-2Н-1,4-бенздиазопин-2-он-5-ил)циклобутана и акт об изучении аллергенных свойств 3-бром-1-(2-нитрозофенил)пропан-1-он (доклиническое исследование).

14. Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного реакциям раскрытия трехчленного цикла под действием солей ртути (глава 1), экспериментальной части (главы 2), обсуждения результатов собственных исследований (главы 3), выводов, библиографии и приложения. Материалы диссертации изложены на 300 страницах машинописного текста, включая 25 рисунка и 31 таблиц, 108 схем а также список цитируемой литературы из 350 наименований.

**ГЛАВА I. АРИЛЬЦИКЛОПРОПАНЫ В РЕАКЦИИ
МЕРКУРИРОВАНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ
орто-ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПИЛБЕНЗОЛОВ
(ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)**

I.1. Фенилциклопропаны в реакции меркурирования

Впервые в 1892 г. М.Г. Кучеров установил, что соли окиси ртути могут присоединяться по двойной С - С-связи [1]. В 1900г. Гофман и Занд [2] показав, что взаимодействие олефинов с солями ртути в гидроксилсодержащих растворителях (в воде или в спиртах) приводит к образованию меркурированных спиртов или их эфиров. Далее оказалось, что в реакции ртутных солей с олефинами могут участвовать другие гидроксилсодержащие растворители помимо воды. Этот тип реакции олефинов с солями ртути (11) получили общее название реакции сопряженного меркурирования.

На сегодняшний день накоплен большой фактический материал относительно применимости реакции солей ртути к олефинам различной структуры. Об этом свидетельствует целый ряд обзоров посвященных этой реакции. Например, в иностранной периодической литературе в разное время появились обзоры Фрей [3], Геррманн [4-7], а также Ларока [8], в которых обсуждены реакции оксимеркурирования непредельных систем и демеркурирование образующихся аддуктов. Под руководством Зейфрета и Талата публиковались ежегодные сообщения, охватывающие реакции ртутьорганических соединений вообще [9-11] и реакции непредельных соединений, в частности.

В русской литературе А. Н. Несмеяновым [12], Н. С. Зефировым [13], О. А. Реутовым [14], В. И. Соколовым [14], В.А. Смитом [15], Ш. О. Баданьяном [16], также опубликованы обзорные статьи, посвященные рассматриваемому вопросу. Следует отметить, что хотя довольно близкая аналогия в химическом поведении циклопропана и двойной связи была известна давно, долгое время химики даже не пытались осуществить взаимодействие солей ртути с соединениями ряда циклопропана.

В 1950 г. Р.Я. Левина и Б.М. Гладштейн [17] обнаружили, что в реакцию оксимеркурирования могут вступать алкил замещенные циклопропаны. Оказалось, что трехчленный цикл так же, как и двойная связь, способен разрываться, давая γ -меркурированные спирты или их производные, в зависимости от применяемого растворителя. Впоследствии различным аспектам реакции оксимеркурирования циклопропановых соединений были посвящены исследования А.Н. Чернов и Н.С. Зефирова [18-19], Н.С. Зефирова и Карташова [20-22], Ю.С. Шабарова, С.Г. Бандаева, С.С. Мочалова [23-25], а также зарубежных авторов, таких как Де Пуи [26], Уэллетта и Робинса [27] и других. Однако, несмотря на значительное количество работ, посвященных проблеме меркурирования замещенных циклопропанов, в литературе нет обзорных публикаций по реакциям сольвомеркурирования только циклопропановых систем, если не считать главы, посвященные этому вопросу в книге [28].

В связи с тем, что наши экспериментальные исследования посвящены изучению поведения арилированных циклопропанов в реакции Р. Я. Левиной, в литературном введении нами обсуждены результаты меркурирования алкил и арилциклопропанов, с тем чтобы осветить состояние этого вопроса к началу наших исследований.

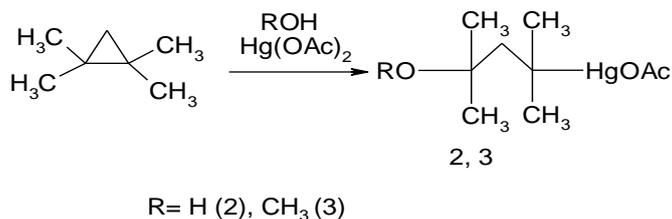
1.1.1. Взаимодействие солей ртути с алкил- и монозамещенными фенил циклопропанами

Выше было отмечено, что некоторые общие закономерности раскрытия циклопропанового кольца с ацетатом ртути (реакция Р.Я. Левиной) были установлены на примере алкил циклопропанов [29-30].

Так, было показано, что при взаимодействии ацетата ртути с алкил циклопропанами в гидроксилсодержащих растворителях образуются аддукты, соответствующие разрыву С – С связи между наиболее и наименее замещенными атомами углерода циклопропанового кольца. При этом было замечено, что для меркурирования алкил циклопропанов характерна очень

высокая степень региоселективности, отвечающая присоединению по правилу Марковникова.

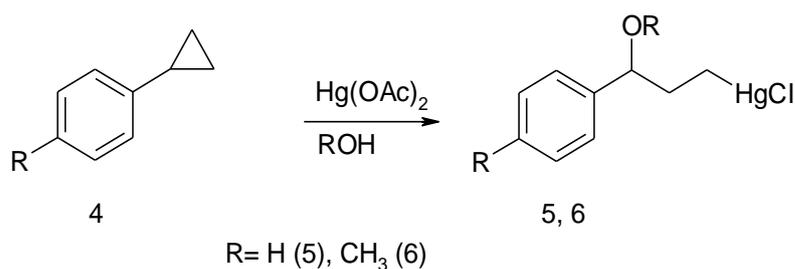
Схема 1



Электрофильная характер первоначальной атаки на трехуглеродный цикл подтверждается тем, что реакционная способность циклопропанового кольца сильно меняется в зависимости от природы находящихся в нем заместителей: электронодонорные заместители, связанные непосредственно с циклом, повышают реакционную способность циклопропанового кольца по отношению к ацетату ртути, а электроноакцепторные понижают эту способность. Так, при 20°C. за 2 часа 1,2-диметилциклопропан вступает в реакцию с ацетатом ртути на 50%, тогда как в этих же условиях ацетил циклопропан возвращается из реакции неизменным [31].

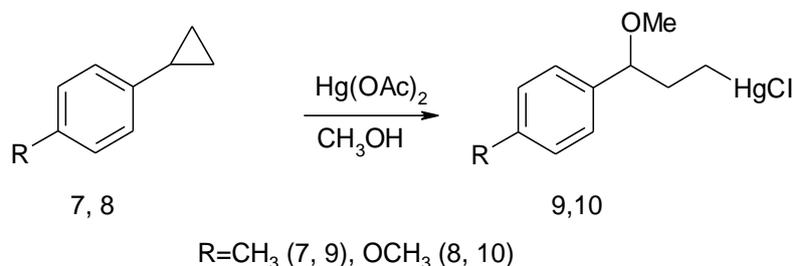
Впервые меркурирование арилциклопропанов было выполнено в 1957 году, когда в указанную реакцию был введен простейший представитель арилциклопропанов, фенилциклопропана (4). Было показано, что арилциклопропанов, подобно стиrolам [29-32] и алкил циклопропанам, способны вступать в реакцию сопряженного меркурирования. Так, при обработке последнего эквимолекулярным количеством ацетата ртути в воде или метаноле были получены γ -меркурированный спирт или его метиловый эфир (5-6).

Схема 2



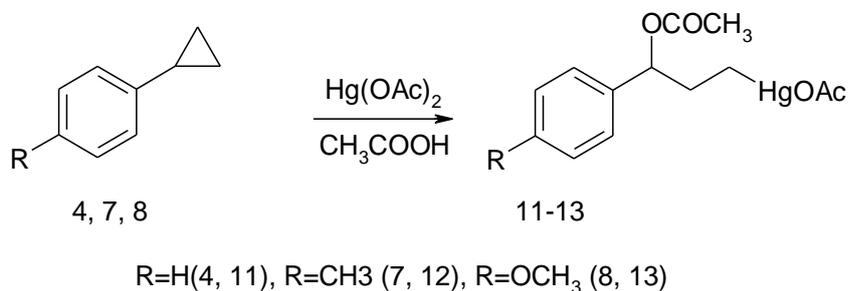
Позднее было показано, что природа заместителя в бензольном кольце фенилциклопропана существенным образом влияет на поведение последних в реакции с ацетатом ртути. Оказалось, что электронодонорные заместители ускоряют, а электроноакцепторные замедляют скорость размыкания малого цикла [30]. Так, орто и пара нитро, а также о-хлорфенилциклопропаны оказались устойчивыми к действию указанного реагента в условиях (уксусная кислота, 20°C.), в которых фенил, п-толил (7) и п-анизилциклопропаны (8) вступают в реакцию полностью [24], п-толил и п-анизилциклопропаны претерпевают размыкание малого цикла при меркурировании в метиловом спирте [24] даже при 0 °С.

Схема 3



Высокая активность фенил, п-толил и п-анизилциклопропаны была отмечена также Блоодвортом [33,44,45]. Выход соответствующих ртутьорганических соединений при проведении реакции в уксусной кислоте составил 90-94%.

Схема 4



С тем чтобы получить новые данные о влиянии природы заместителей в ароматическом ядре на ход меркурирования, авторы [34] изучили взаимодействие ряда монофенилированных циклопропанов в принятых условиях. Проведение меркурирования в изученных ранее условиях и в

повторной обработке эквимолекулярным количеством ацетата ртути вступает в реакцию только на 45%. Это свидетельствует о том, что формирующийся в результате раскрытия первого циклопропаного кольца ацетоксихлормеркур-пропильный заместитель снижает реакционную способность сохранившегося малого цикла по отношению к меркурирующему реагенту.

Кинетические данные (см. табл. 1) показали, что в идентичных условиях углеводороды (4, 14-16) вступают в реакцию ацетатом ртути с различной скоростью. Так, например, за 2 часа претерпевают размыкание малого цикла: углеводород (4) на 56%, углеводород (16) на 82%. Эта тенденция сохраняется на протяжении всего времени реагирования. При обсуждении результатов меркурирования указанных углеводородов заслуживают внимания два момента. Во-первых, углеводород (14), содержащий в пара положении фенильные заместители реагирует с ацетатом ртути значительно медленнее, чем незамещенный фенилциклопропан (4) и, во-вторых, активность 1,4-дициклопропилбензола (16) значительно выше, чем активность п-фенилциклопропилбензола.

Таблица 1.

Сравнительная реакционная способность углеводородов ряда фенилциклопропана в отношении ацетата ртути ($1 \cdot 10^{-1}$ мольный раствор углеводорода в ледяной уксусной кислоте, 20°C , эквимолекулярное количество ацетата ртути).

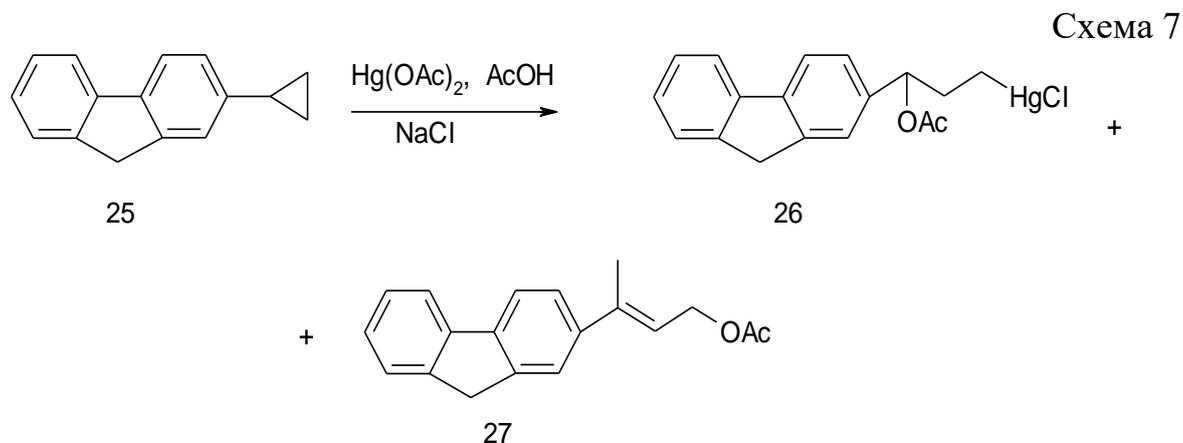
Номер углеводорода	Конверсия углеводорода, %						
	1 час.	2 час.	4 час.	6 час.	8 час.	12 час.	24 час.
4	46	56	73	77	80	82	85
14	9	25	31	35	40	50	70
15	55	70	83	86	87	89	90
16	71	82	85	88	89	90	94
25	-	-	31	-	-	-	92

Относительно низкая реакционная способность углеводорода (14) могла бы быть связана с особенностями взаимного влияния двух бензольных

ядер как и вообще в соединениях ряда дифенила. В молекуле дифенила бензольные кольца не лежат в одной плоскости и следовательно, может проявляться, хотя и не сильно, отрицательный индуктивный эффект фенильного заместителя.

С тем, чтобы проверить высказанное предположение авторы [37] изучили взаимодействие ацетата ртути с 2-циклопропилфлуореном (25) углеводородом, в котором сопряжение между фенильными радикалами не может быть нарушено вращением бензольных фрагментов из-за фиксации метиленовым мостиком и следовательно, нет препятствия для организации единой системы сопряжения.

При обработке 2-циклопропилфлуорена (25) эквимолекулярным количеством ацетата ртути в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре единственным направлением реакции является размыкание малого цикла (26).



Однако оказалось, что реакционная способность малого цикла в соединении (25) незначительно отличается от таковой для соединения (14). Так, углеводород (25) за 4 часа вступает в реакцию также, как и соединение (14), на 3% (см. табл. 1). И только при выдерживании (25) реагирует на 92%. При этом, как и в случае углеводородов (4, 14-16) в реакционной смеси проявляются следы продукта демеркурирование, первоначально образовавшегося соединения (26) 1-(2-флуоренил)-1-ацетоксипропена (27),

который также идентифицирован с помощью спектра ПМР (наличие сигналов винильных протонов).

Таким образом, компланарность арильных колец в случае циклопропилфлуорена (25) все же способствует повышению реакционной способности циклопропаного фрагмента (по сравнению с 4-циклопропилфенилом (14)). Однако это увеличение не настолько значительно, чтобы о нем можно было говорить как о следствии увеличения степен сопряжения бензольного ядра и малого цикла по сравнению с 4-циклопропилдифенилом.

По всей вероятности, практически одинаковая активность дифенилциклопропанов (14, 25) в реакции меркурирования и более низкая их активность по сравнению с незамещенным фенилциклопропаном (см. табл.1) связаны с дополнительной способностью указанных углеводородов (14, 25) к комплексобразованию с солью ртути за счет фенильных ядер. В дифенильных производных циклопропана (14, 25) таких возможностей больше, что снижает концентрацию свободных молекул углеводородов, которые должны реагировать по малому циклу.

Аномально высокая по сравнению с циклопропилдифенилами (14, 25) реакционная способность 1,4-дициклопропилбензола (16) связана, по-видимому, с наличием в молекуле последнего в двух достаточно автономных реакционных центров-циклопропановых колец. Таким образом, даже чисто статический подход позволяет объяснить, по крайней мере, вдвое большую скорость реагирования дициклопропилзамещенного бензола (16) по сравнению с моноциклопропилзамещенными (4, 14-15).

Как известно [37], скорость реакции сольвомеркурирования арилциклопропанов определяется не только характером заместителей в бензольном ядре, но и физико-химическими характеристиками растворителей [38].

При этом растворитель влияет на скорость меркурирования, способствуя либо формированию более реакционноспособных

электрофильных частиц (диссоциация ртутных солей, слабая сольватация, повышение растворимости реагентов), либо эффективному нуклеофильному взаимодействию растворителя нуклеофила или аниона-конкурента (пероксид, азид, нитрат ионы [39] с разрывающимся карбениевый ионом или соответствующим ионом ртути).

Следует отметить, что применение того или иного растворителя в реакции Левиной определялось в основном лишь выяснением вопросов о том, какова зависимость скорости меркурирования от растворителя, возможно ли свести на нет его нуклеофильную способность о том, чтобы конкурентно ввести «специальный» нуклеофила, а также выяснит ли растворитель на стерео результат реакции и вообще на ее механизм. Вопрос же о расширении границ применимости реакции сольвомеркурирования арилциклопропанов путем варьирования растворителей, до исследования проводимых под руководством профессора Бандаев С.Г. практически не ставился.

В процессе поиска более эффективных систем для меркурирования арилциклопропанов авторы [40] впервые обратились к муравьиной кислоте.

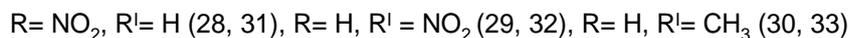
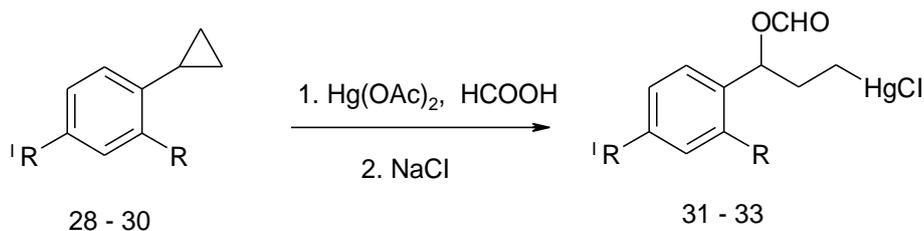
В предыдущих работах, посвящённых изучению меркурирования арилциклопропанов было показано, что арилциклопропанов с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре, устойчивые к действию ацетата ртути в обычных условиях и претерпевают сопряженное меркурирование (но с невысоким выходом) как в метаноле, так и в ледяной уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты. Увеличить глубину превращения авторам [41] удалось при повышении температуры реакции до 60⁰С в метаноле и до 90⁰С в уксусной кислоте. Тем не менее, даже в этих условиях реакция протекала не полностью и значительная часть исходным циклопропанов возвращалась из реакции.

Авторы [42] предположили, что активность арилциклопропанов, имеющих в ароматическом ядре только электроноакцепторные группировки, в реакции сопряженного меркурирования можно ещё более усилить,

увеличивая электрофильных характер ртутной соли за счёт изменения природы аниона при атоме ртути (II) и уменьшения нуклеофильности среды. В связи с этим изучили меркурирование орто и пара-нитрофенилциклопропанов (28, 29) и 4-ацетилфенилциклопропана (30) под действием ацетата ртути (II) в более полярном (и менее нуклеофильном), чем использовавшиеся ранее, растворителе - муравьиной кислоте.

Было показано, что соединения (28-30) удивительно легко взаимодействуют и с ацетатом ртути (II), если реакцию проводить в муравьиной кислоте [40]. Так, если в уксусной кислоте реакция арилциклопропанов (6-8) с ацетатом ртути (II) не идет в течение 24 ч. даже при 100⁰С, то в муравьиной кислоте за 2 ч. и при 20⁰С превращения исходных субстратов достигало 90% (см. табл. 2).

Схема 8

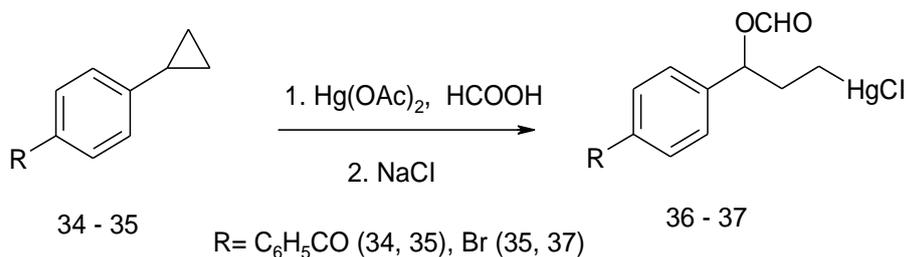


Арилциклопропаны, содержащие менее электроноакцепторные группы (чем, например, нитрогруппа) меркурируются легче, чем соединения (28-30). Так 4-бензоил и 4-бромфенилциклопропаны (34-35) в среде муравьиной кислоты образуют соответствующие аддукты практически с количественным выходом.

Изучением поведения различных фенилциклопропанов в этой системе было найдено, что такая реакция носит общий характер и является новым препротивным методом получения ранее неизвестных γ -меркурированных спиртов и их эфиров. Отмечая столь сильное различие в поведении субстратов (28, 30) при их взаимодействии с ацетатом ртути (II) в уксусной и муравьиной кислотах. Авторы [43] полагают, что оно обусловлено двумя факторами: переходом из

менее активного меркурирующего агента ацетата ртути (II) и влиянием растворителя на реакционную способность меркурирующего агента.

Схема 9



То, что природа растворителя может играть важную роль в процессах меркурирования видно из результатов реакции нитрата ртути (II) с соединениями (28-30) в уксусной и муравьиной кислотах. Если при реакции арилциклопропанов (28-30) с нитратом ртути (II) в уксусной кислоте при 20⁰С и за 24 ч. превращение претерпевает лишь 23-30% исходных соединений, то в муравьиной кислоте аналогичная реакция осуществляется даже при 0+5⁰С, причем практически полная конверсия исходных веществ в продукты сопряженного меркурирования происходит за 2 часа.

Результаты, обсужденные в настоящем разделе, показывают, что реакционная способность циклопропанового кольца в арилциклопропанов зависит не только от природы ароматического заместителя, но и от «эффективной электрофильности» [44-47, 73-82] соли ртути (II). Последняя регулируется либо природой уже имеющегося в ртутной соли кислотного остатка (CH₃COO⁻, CF₃COO⁻, NO₃⁻), либо возникновением в условиях реакции ртутных солей нового остатка, за счет обменных реакция с участием растворителя. Снижение степени сольватации ртутьсодержащего электрофила растворителем (муравьиная кислота) также способствует успешному ходу реакции.

Таким образом, на примере циклопропанов (28, 30, 34, 35) было показано, что меркурирование фенилциклопропанов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце, можно осуществить в метаноле или в уксусной кислоте под действием нитрата ртути. Показано также, что использование муравьиной кислоты приводит к значительному увеличению реакционной

способности соответствующих солей ртути, что позволяет практически с количественным выходом осуществлять меркурирование арилциклопропанов, содержащих в ароматическом кольце электроноакцепторные заместители.

I.1.2. Меркурирование замещенных *орто*-нитрофенилциклопропанов

Как было показано, использование в реакции Левиной в качестве растворителя муравьиной кислоты увеличивает активность ртутной соли как реагента.

Необычное усиление реакционной способности ртутной соли в муравьиной кислоте побудило авторов [40]. Изучить в указанных условиях поведение замещенных 2-нитрофенилциклопропанов (38-43), вообще устойчивых к действию ртутных солей в метаноле или уксусной кислоте.

До этого в реакции сопряженного меркурирования были изучены 4-изопропил- и 4-циклопропил-2-нитрофенилциклопропаны [42, 72]. В обоих случаях относительная активность малого цикла в реакции ацетатом ртути несколько возрастала по сравнению с 2-фенилциклопропаном за счет влияния электронодонорные группы, находящейся в пара положении к циклопропановому кольцу. Тем не менее, реакция 4-изопропил -2-нитрофенилциклопропана, требовала катализа хлорной кислоте, нагревания и даже за 80 часов протекала не до конца.

Циклопропановый заместитель, находящийся в положении 4, 2-нитрофенилциклопропан повышал реакционную способность настолько, что раскрытие одного из трехчленных колец осуществлялось в тех же растворителях в отсутствие хлорной кислоты, при нагревании. Однако значительная часть исходного соединения в этом случае также возвращалась на реакции. Сопряженное меркурирование 1,4-дициклопропил-2-нитробензола удалось провести нацело только с добавкой катализатора хлорной кислоты.

Было установлено [40], что сопряженное меркурирование 4-изопропил и 4-третбутил-2-нитрофенилциклопропанов (38, 39) ацетатом ртути (II) в

муравьиной кислоте протекает без катализатора при 20 °С и полная конверсия исходных субстратов осуществляется практически за 2 часа (соединение 44, 45, см. схему реакции и табл. 2).

Дале оказалось, что 2-нитрофенилциклопропаны (40-43), у которых в положении 4 содержатся электроноакцепторные заместители и которые, как было установлено в настоящей работе [42, 72], совершенно не изменяются при обработке их ацетатом ртути в метаноле или в уксусной кислоте ни при нагревании, ни с добавкой катализатора. Так, 4-бром-2-нитрофенилциклопропан (40) легко реагирует с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте, образуя соответствующий аддукта (46), хотя время реакции в этом случае несколько увеличивалось, по сравнению с меркурирования соединений (40-43) и она протекала лишь на 85%. Добавление каталитических количеств хлорной кислоты приводило к тому, что время реакции сокращалось вдвое, а исходное вещество реагировало полностью (см. табл. 2).

Аналогично нитро соединению (40) протекала реакция и с 4-бензоил-2-нитрофенилциклопропаном (41).

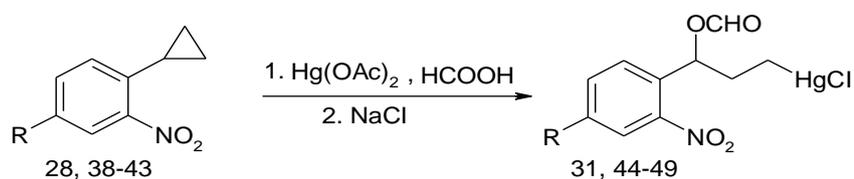


Схема 10

R=H (28, 31), *изо*-C₃H₇ (38, 44), *трет*-C₄H₉ (39, 45), Br (40, 46),
C₆H₅CO (41, 47), CH₃CO (42, 48), NO₂ (43,49)

Ацетил-2-нтрофенилциклопропан (42) также реагировали с ацетатом ртути в отсутствие катализатора и образовали продукты сопряженного меркурирования (48). Однако в отличие от соединений (40, 41) степен превращения исходных субстратов в принятых условиях, даже при значительном увеличении времени реакции (см. табл. 2) достигала лишь 24-28%, соответственно. Последняя возрастала до 45-50% если реакцию соединений (42, 43) проводить в присутствии хлорной кислоты (см. табл. 2).

Интересно сравнить результаты меркурирования 4-ацил- (42) и 4-бензоил- (41) 2-нитрофенилциклопропанов. Данные таблица 2 свидетельствуют о том, что 4-бензоил-2-нитрофенилциклопропан (41) по реакционной способности намного превосходит ацетильное производное (42). Так, соединение (41) за 4 часа вступают в реакцию на 76%, давая в результате 1-(4-бензоил-2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропилформиата (47). В отличие от этого ацетильное производное (42) за это же время прореагировало лишь на 5-7%.

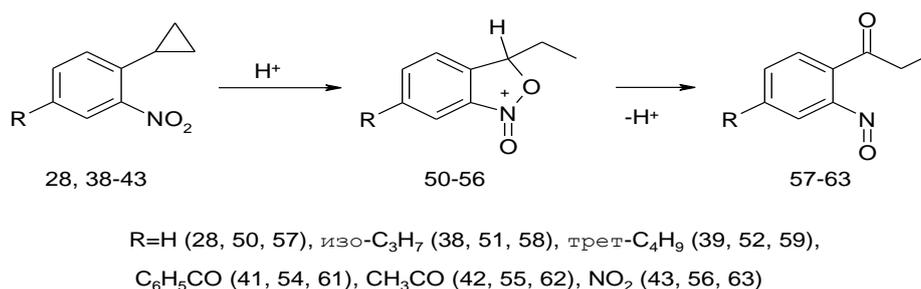
Такое различие в реакционной способности, очевидно, связано с тем, что ацетильная группа в большей степени дезактивирует циклопропановое кольцо к электрофильных реакции, чем бензоильная [46, 47].

Таблица 2.
Результаты меркурирования замещенных 2-нитрофенил-циклопропанов ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте (20⁰С)

R	Исходное соедине ние, П/н	Время реакц ии, ч.	HClO ₄ , Г-моль/л	Выход %	Продукт реакции №	Вернувшие исходное в-во, %
Изо-C ₃ H ₇	38	2	-	96	44	-
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	39	2	-	93	45	-
Br	40 "	4	-	85	46	15
Br		2	0.01	97	46	-
C ₆ H ₅ -CO	41 "	4	-	80	47	24
C ₆ H ₅ -CO		2	0.01	95	47	-
CH ₃ -CO	42 "	24	-	75	48	72
CH ₃ -CO		10	0.01	78	48	56
CH ₃ -CO		4	0.1	90	48	42
NO ₂	43 "	24	-	70	49	76
NO ₂		10	0.01	76	491	60
NO ₂		6	0.1	85	49	55

Интересно [87], что взаимодействие циклопропанового кольца в о-нитрофенилциклопропанов с сильными протонными кислотами приводит к карбениевым ионам, которые в отсутствие внешнего нуклеофильного агента могут переходить в более стабильные циклические катионы за счет внутримолекулярного нуклеофильного участия о-нитрогруппы: образовавшиеся циклические катионы (50-56) способны далее превращаться в о-нитрозокетоны (57-63).

Схема 11



Подобные циклические ионы, как было показано в работе [48], образуются в процессе меркурирования о-нитрофенилциклопропана (28) в ледяной уксусной кислоте. И хотя прямых доказательств существования циклические ионы типа (50-56) авторам получить не удалось, образование из указанных 2-нитрофенилциклопропанов в процессе меркурирования соответствующих нитрозоацетилбензолов (57-63) косвенно это подтверждало.

Образование соответствующих о-нитрозоацетилбензолов удалось наблюдать и в случае меркурирования замещенных 2-нитрофенилциклопропанов (38-43) ацетатом ртути в муравьиной кислоте.

То, что образование нитрозокетоны инициировалось именно ртутьсодержащим электрофилом, а не протоном, доказано нами встречным экспериментом: образование нитрозосоединений не происходило при выдерживании нитрозосоединений (38-43) в муравьиной кислоте в течение времени, достаточного для полного превращения исходных веществ в условиях меркурирования.

Таким образом, взаимодействие о-нитрофенилциклопропанов с меркурацетатом в муравьиной кислоте протекает на двум направлениям:

основной направление-это сопряженное меркурирование, в котором гомомеркуриниевый ион атакуется нуклеофилом среды (муравьиной кислотой) и минорное направление, в котором тот же гомомеркуриниевый ион способен стабилизироваться с участием внутреннего нуклеофила нитрогруппы. Образовавшийся в результате этого циклический ион и является предшественником побочных продуктов нитрозоацилбензолов и соединений, образующихся в результате модификации последних под действием кислот.

Образование нитрозосоединений, по видимому является той причиной, которая обуславливает сравнительно низкий выход аддуктов сопряженного меркурирования (48,49), образующихся из о-нитрофенилциклопропанов с сильными электроноакцепторными группировками в ароматическом ядре (табл.2).

В работах [49-52] экспериментально подтверждено, что циклические ионы, формирующиеся из 2-нитрофенилсиклопропанов под действием концентрированной серной или фторсульфоновой кислот, способны существовать в растворах этих кислот сколь угодно долго даже при комнатной температуре: т.е. в отсутствие частиц основного характера перегруппировка циклических ионов (50-56) в нитрозокетоны (57-63) не происходит.

Вообще говоря, тот факт, что нитрозосоединений не возникают в процессе меркурирования 2-нитрофенилсиклопропанов (28,40,43) нитратом ртути в хлористом метиле не дает основания утверждать, что циклические ионы типа образовывались, но не перегруппировывались ввиду отсутствия основания в реакционной среде.

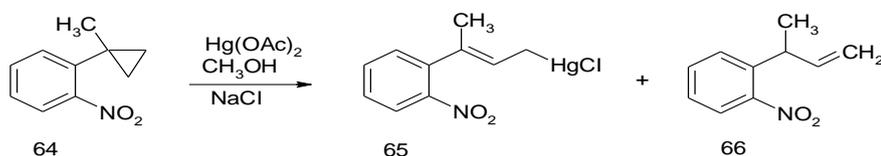
Таким образом, результаты сольвомеркурирования замещенных 2-нитрофенилсиклопропанов (38-43) показывают, что система ацетат ртути (11) + муравьиная кислота может с успехом использоваться в реакции сопряженного меркурирования непредельных соединений и циклопропанов, неспособных, как считалось ранее, подвергаться действию ртутных солей в изученных до сих пор растворителях.

I.1.3. Меркурирование 1-замещенных фенилциклопропанов

Наряду с монофенилированными циклопропанами, содержащими заместители в ароматическом ядре, в работе изучено поведение в этой реакции фенилциклопропанов, содержащих в положении 1 заместители различной природы [26, 48, 53]. Цель, которая ставилась при этом, выяснение влияния заместителя в циклопропановом кольце на направление меркурирования фенилциклопропанов и активность малого цикла в этой реакции.

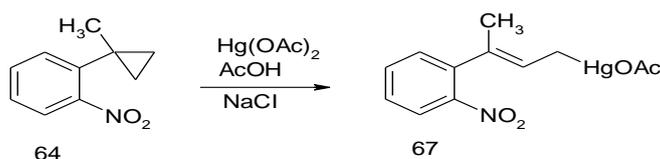
Установлено, например [48, 53], что меркурирование 1-метил-2-нитрофенил) циклопропана (38) в метиловом спирте в отличие от о-нитрофенилциклопропанов, можно осуществить даже в отсутствие хлорной кислоты и при комнатной температуре (выход продукта 30%). Повышение температура (65°C) или добавление каталитических количеств, хлорной кислоты не влияют на направление реакции, но увеличивают глубину превращения 97%.

Схема 12



В уксусной кислоте меркурирование 1-метил-1-(2-нитрофенил)-циклопропана (64) идет с довольно высокими выходами (63%) даже в отсутствие катализатора и при 20°C. При этом, однако, основным продуктом реакции оказывается не соответствующий меркурисольвоаддукты, а непредельное ртутьорганическое соединение (67).

Схема 13

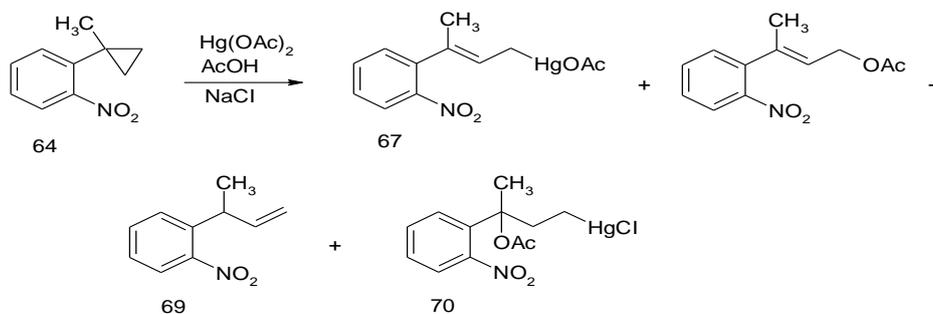


Повышение температуры при проведении реакции в уксусной кислоте приводит к изменению состава реакционной смеси, образуются четыре

соединения (67-70) отвечающие продуктам размыкания малого цикла (соотношение 7:7:1:2 соответственно). Эти же соединения, за исключением меркурхлорида (70), были выделены и при проведении реакции в присутствии каталитических количеств, хлорной кислоты при 20°C.

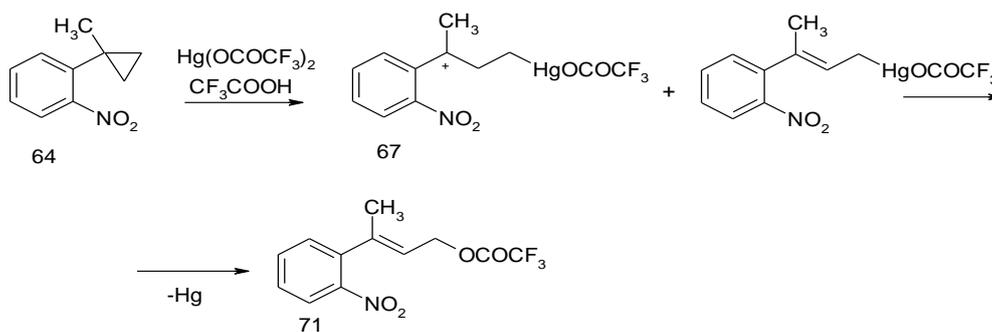
Однако соотношение продуктов реакции было несколько иным (2:4:1, соответственно). Если же реакцию проводить в уксусной кислоте и в присутствии HClO при 60°C., то в реакционной смеси обнаруживается лишь ацетат непредельного спирта (68) (выход 75%).

Образование замещенных бутенов-2 [54-56] при меркурировании нитросоединения (38) авторы [48, 53] объясняют тем, что на первой стадии реакции получают ртутьорганические соединения аллильного типа.



Образование таких непредельных соединений может быть обусловлено тем, что у атома углерода, который подвергается нуклеофильной атаке, находятся два заместителя, которые затрудняют подход к нему нуклеофила из среды, в результате чего стабилизация промежуточно образующегося катиона может происходить за счет выброса протона от атома углерода, соседнего с карбониевым центром.

Аллильные ртутьорганические соединения, как известно [57], очень неустойчивы и легко подвергаются демеркурированию, которое частично идет уже при комнатной температуре [58-59]. Повышение температуры и добавление катализатора ускоряют этот процесс и даже в такой слабоосновной среде, какой является трифторуксусная кислота, единственным направлением реакции оказывается депротонирование и дальнейшее демеркурирование с образованием замещенного стирола (45).

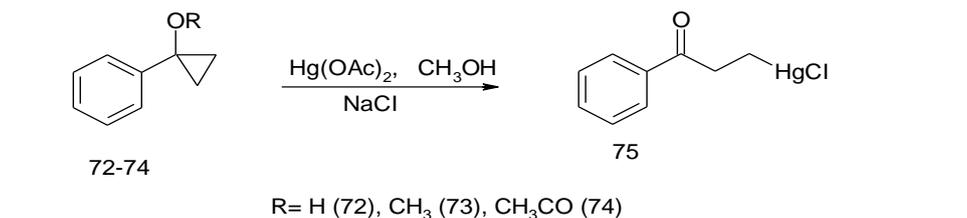


Данные работы показывают, что введение в положение 1 о-нитрофенилциклопропана (14) метильного заместителя приводит к значительному возрастанию реакционной способности малого цикла при меркурировании. Это увеличение реакционной способности малого цикла по отношению к ацетату ртути можно объяснить как значительной поляризацией связи $\text{C}_1 - \text{C}_2$, уже отмечавшейся для гем-дизамещённых алкилциклопропанов, так и электронодонорным влиянием метильного радикала.

Две работы Де Пуи с сотрудниками [54-56] были посвящены меркурированию фенилциклопропанов, содержащих в положении 1 малого цикла гидроксильную, метоксильную и сложноэфирную группу. Авторами ставилась задача выяснить, способны ли кислородосодержащие заместители участвовать в эффективной стабилизации возникающих карбениевых ионов и конкурировать в связи с этим с внешними нуклеофилами.

Было показано, что введение окси или метоксигрупп в малый цикл фенилциклопропана существенно увеличивает реакционную способность циклопропанового кольца действию ацетата ртути по сравнению с незамещённым фенилциклопропаном. В то же время ацетил и гидроксильная группа в том же положении фенилциклопропана (48) хотя и незначительно, но уменьшает активность малого цикла.

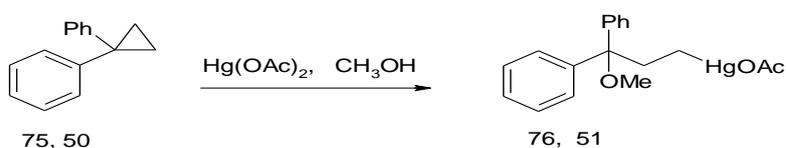
При этом во всех случаях был получен γ -меркурированные пропиофеноны (49). Установленные авторами работ [54-56, 77-78] скорости меркурирования позволяют количественно оценить влияние того или иного заместителя на реакционную способность циклопропанового кольца.



Таким образом, реакционная способность циклопропанового кольца в фенил циклопропанах может регулироваться природой заместителей, находящихся в ароматическом кольце или непосредственно связанных с малым циклом.

I.1.4. Меркурирование дифенилциклопропанов

Исследование меркурирования дифенилциклопропанов показало, что малый цикл в них менее реакционноспособен, чем в моноарилциклопропанах [31, 60]. Например, при меркурировании 1,1-дифенилциклопропана (75, 50) ацетатом ртути в метаноле малый цикл размыкается всего на 30% с образованием (76, 51), в то время как в этих же условиях фенилциклопропан меркурируется нацело [61].

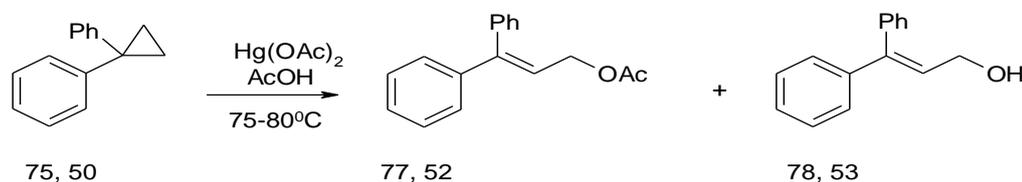


Факт повышения устойчивости малого цикла в этом случае объясняется меньшим сопряжением циклопропанового и фенильные колец (за счет вывода последних из плоскости, удобной для сопряжения), в результате чего на первый план, очевидно, выступает отрицательный индукционный эффект арильных фрагментов.

В уксусной кислоте при 75-80°C в отличие от фенилциклопропана реакция дифенилциклопропана (75) идет аномально: из реакционной смеси

были выделены не металлоорганические аддукты, а продукты демеркурирования образующихся интермедиатов; при этом количественно выпадает металлическая ртуть и образуется ацетат 1,1-ди-фенилпропен-1-ола-3(77, 52) с примесью соответствующего спирта (78, 53).

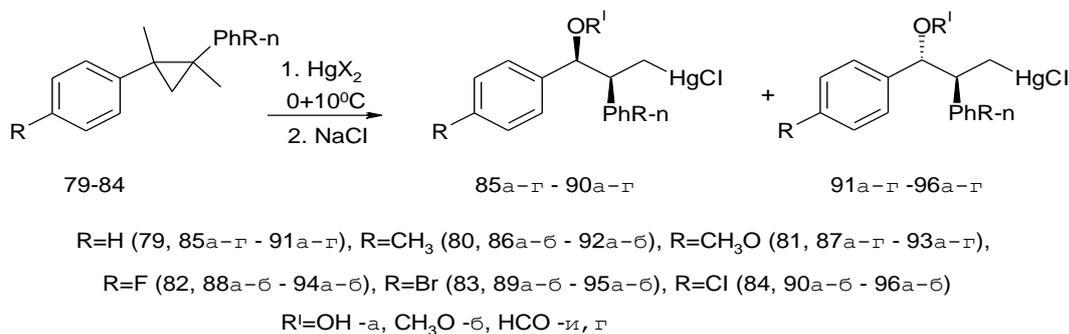
Схема 18



Далее было установлено, что цис и транс-1,2-дифенилциклопропаны (79, 80 67, 68) значительно менее реакционноспособны по сравнению даже с самим фенилциклопропаном, не говоря уже об 1-алкил-2-фенилциклопропанах. Так, с ацетатом ртути ни в метаноле, ни в уксусной кислоте при комнатной температуре (в условиях, при которых малый цикл фенилциклопропана размыкался количественно) углеводороды не вступают в реакцию [122-128], хотя в муравьиной кислоте реакция осуществляется довольно легко [128].

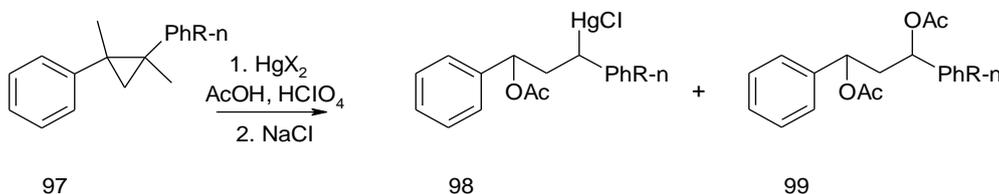
Так же, как и в случае 1-алкил-2-фенилциклопропанов, электронодонорные заместители, расположенные в ароматическом ядре 1,2-диарилциклопропанов, значительно облегчают реакцию и сопряженное меркурирование п-метил-(69) и п-метокси-(70) замещенных 1,2-дифенилциклопропанов удается осуществить при комнатной температуре и в метаноле, и в уксусной кислоте, и в смеси ТГФ- H_2O , причем за 24 часа 1,2-бис-(4-анизил)циклопропан (70), например, в уксусной кислоте вступает в реакцию на 95%, а в муравьиной кислоте процесс протекает количественно и всего за 2 часа [128].

В отличие от 1,2-дифенилциклопропанов с электронодонорными заместителями в ароматическом ядре (80,81), соответствующие циклопропаны с атомами галогена в паразоложении фенильные ядре (82-84), реагируют в принятых условиях значительно медленнее: реакция с ацетатом ртути идет в метаноле или в уксусной кислоте только в присутствии хлорной кислоты, но с нитратом ртути в метаноле сопряженное меркурирование имеет место [128].



Интересно, что из изученные галоген замещенных 1,2-дифенилциклопропанов (82-84) фторзамещенный циклопропан (82) оказался более реакционноспособным, чем соответствующий хлорзамещенный (84); последний, в свою очередь, реагировал активнее бромида (83).

В отличие от 1-алкил-2-арилциклопропанов меркурирование цис (97) и транс-1,2-дифенилциклопропанов (79) в идентичных условиях протекает с образованием различных продуктов присоединения: в первом случае аддукты отвечают разрыву C₁-C₂-связи (86, 87), а во втором C₁-C₃-связи (71,80) малого цикла.



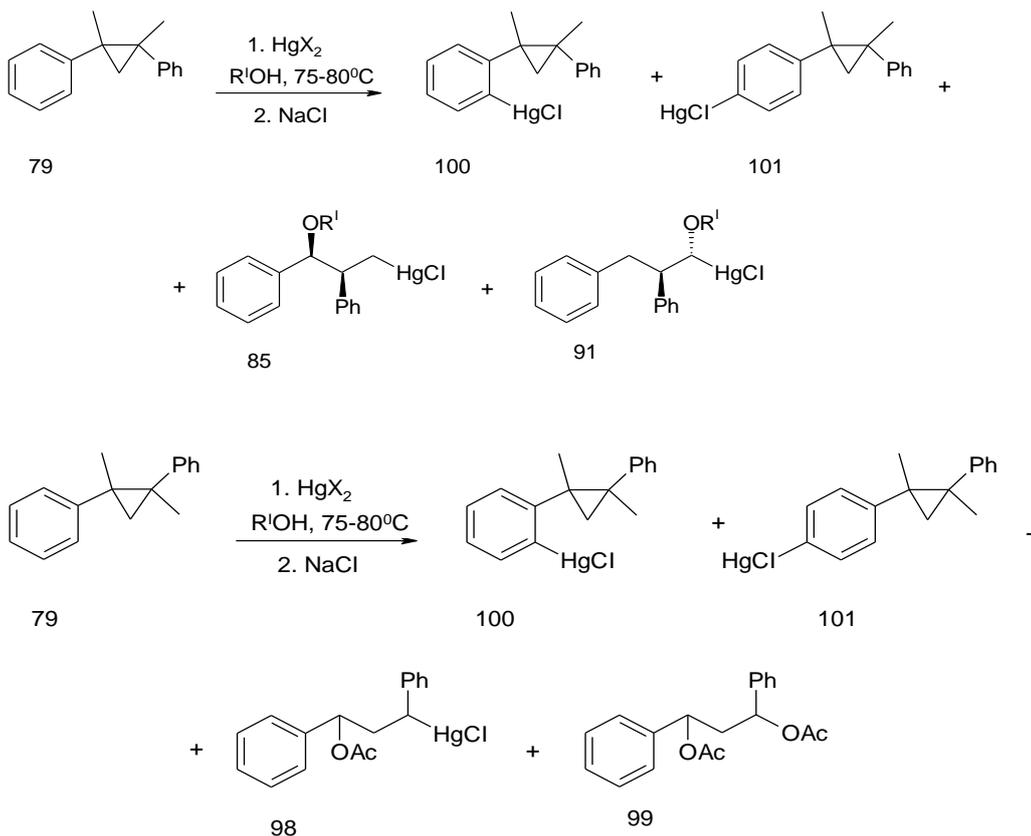
Тенденция к такому раскрытию циклопропанового кольца в цис (97) и транс- (79) -1,2-дифенилциклопропанах наблюдается и при проведении меркурирования углеводородов (79,97) в уксусной кислоте без катализатора, но и при нагревании. Правда, в отличие от меркурирования при комнатной температуре в присутствии катализатора (HClO₄), реакция сопряженного меркурирования в уксусной кислоте при нагревании сопровождается процессом меркурирования ароматического ядра (100-103) обоих углеводородов (79, 97).

Причем для транс-изомера (79) процесс электрофильного замещения идет на 25%, тогда как цис-изомер (97) меркурируется в ароматическое ядро лишь на 9%. Меркурирование в ароматическое ядро наблюдается и при проведении реакции

углеводорода (79) в кипящем метаноле, однако процент превращения исходных субстратов по этому пути невелик.

Строение меркурпроизводных (100-103), как продуктов замещения в бензольном кольце, доказано восстановлением их боргидридом натрия в исходные углеводороды (79) и (97).

Схема 21



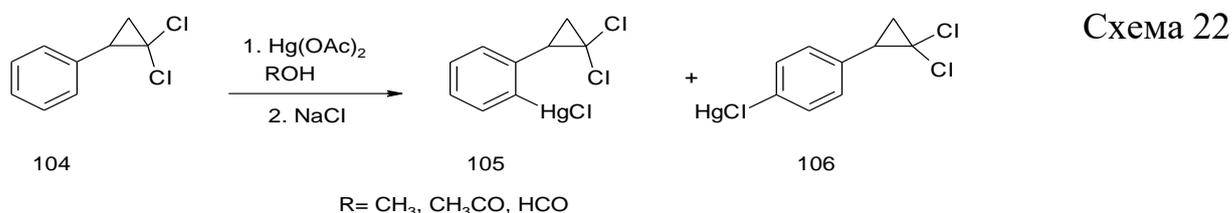
Отнесение меркурпроизводных (100, 101) и (102, 103) к цис- и транс- ряду сделано на основании спектров ЯМР ¹³C по значениям химических сдвигов атомов углерода циклопропанового кольца в транс изомерах они больше, чем в цис изомерах.

Определение положения хлормеркургруппа в замещенных фенильные кольца соединений (100-103) проведено в соответствии с количеством имеющихся в них эквивалентных атомов углерода соотношение интегральных интенсивностей их сигналов составляет для пара изомеров (101 и 103) 1:2:2:1 и для орто изомеров (101 и 103) 1:1:1:1:1. Орто-положение хлормеркургруппа в соединениях (100 и 102) подтверждается также значительным изменением химических сдвигов C₁ циклопропанового кольца в спектре ЯМР ¹³C.

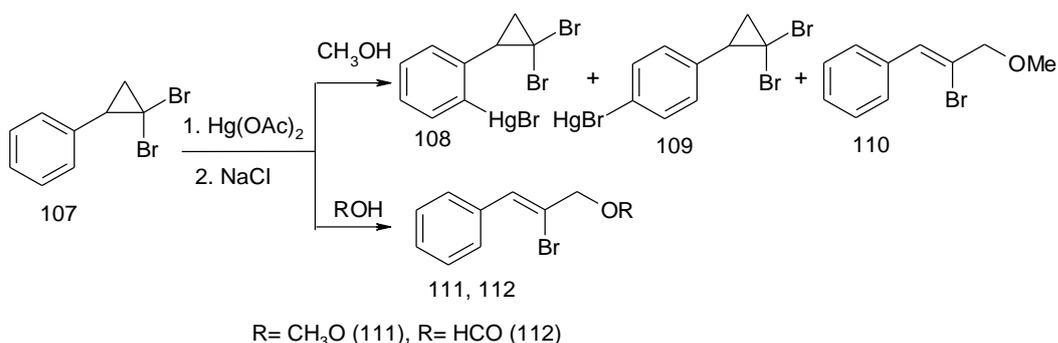
I.1.5. Меркурирование ди и моно галоген фенилциклопропанов

В работе [66] было показано, что в отличие от фенилциклопропана, взаимодействие солей ртути с 1,1-дихлор и 1,1-дибромфенилциклопропанами можно осуществить в метиловом спирте или в уксусной кислоте, только в присутствия хлорной кислоты. При этом 1,1-дихлорфенилциклопропан реагирует с солью ртути в метиловом спирте при нагревании, тогда как для уксусной кислоты нагревание не требуется.

По своему поведению в принятых условиях 1,1-дихлорциклопропан (104) резко отличается от 1,1-дибромциклопропана (107). Дихлорид претерпевает только металлизированные ароматического ядра [24, 66].



В отличие от этого взаимодействие 1,1-дибромфенилциклопропана (107, 42) с ацетатом ртути(II) в уксусной или муравьиной кислотах протекает только по трехуглеродному циклу и приводит к соответствующим формилгидрокси- (112) или ацетилгидрокси- (111) алкенам Z-конфигурации. В отличие от этого реакция дибромиды (107) в метаноле протекает, в основном, с образованием ароматические меркурпроизводных (108,109), хотя продукт модификации циклопропанового кольца Z-2-бром-3-метокси-1-фенилпроп-1-ен (110) также был выделен.



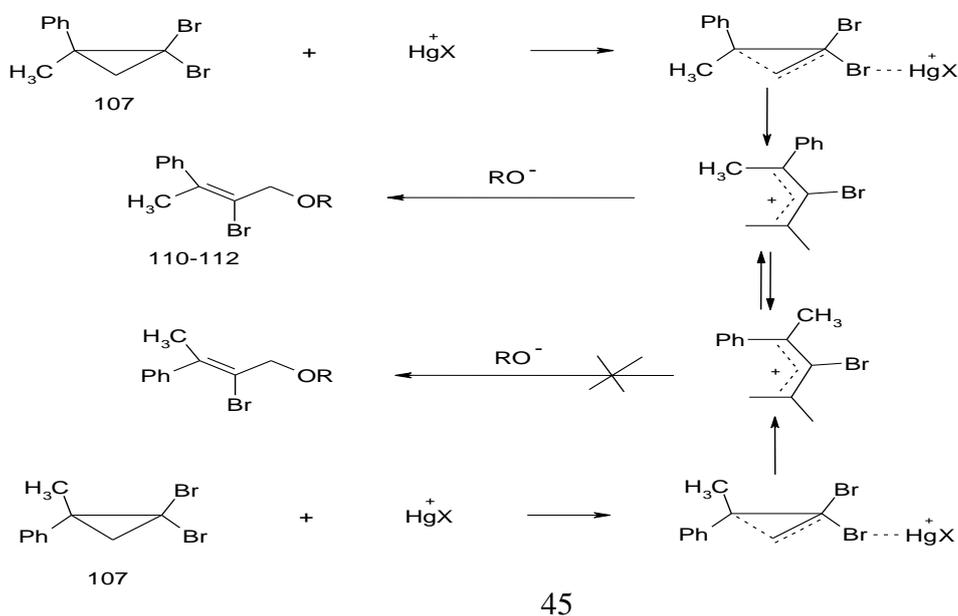
Различие в поведении 1,1-дихлор (104) и 1,1-дибромфенилциклопропанов (107) в принятых условиях меркурирования следует связывать с природой атомов галогена, находящихся в циклопропановых кольцах, и с различной способностью атома ртути взаимодействовать с ними (по принципу ЖМКО).

Очевидно, что атом ртути, как мягкая кислота, эффективнее взаимодействует с атомом брома (мягкое основание), а не хлора. Эффективность указанного взаимодействия и инициирует процесс раскрытия циклопропанового кольца в дибромиде (107).

Известно [67], что транс-1,2-дизамещенные моногалогенциклопропаны реагируют намного быстрее соответствующих цис-изомеров, а раскрытие циклопропанового кольца, как следствие гидролизе связи C-Br, осуществляется строго по правилу Вудварта-Хофмана-де-Пуи [68].

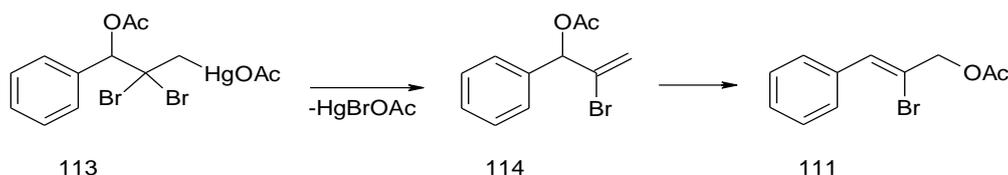
Реакция дибромиды (42) протекает с участием структурного фрагмента молекулы, моделирующего транс-1-бром-2-фенилциклопропан. Согласно правилу Вудварта-Хофмана-де-Пуи раскрытие трехуглеродного цикла в этом фрагменте в согласованном процессе гидролизе связи "углерод-бром" и дисротаторного раскрытия циклопропана должно приводить только к аллил-катиону, который и отвечает за образование неопределенного соединения Z-конфигурации [68].

Схема 24



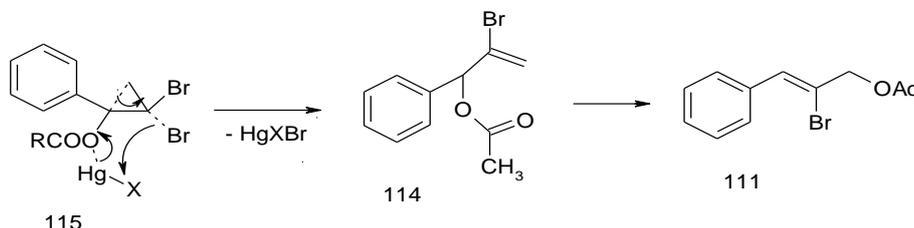
Не исключено, что превращение дибромфенилциклопропана (107) может осуществляться и через стадию 1,3-присоединения ацетат ртути(II) к циклопропановому кольцу, поскольку формирующиеся при этом аддукты типа (113) могут легко превращаться в алкенам, способные [68] легко трансформироваться в термодинамические более стабильные продукты реакции.

Схема 25



Наряду с механизмом раскрытия циклопропана в дибромиде, приведенном в работе [69], авторы работы [69, 70] предложили согласованный механизм превращения дибромциклопропана для объяснения образования непредельных эфиров при реакции дибромфенилциклопропана:

Схема 26



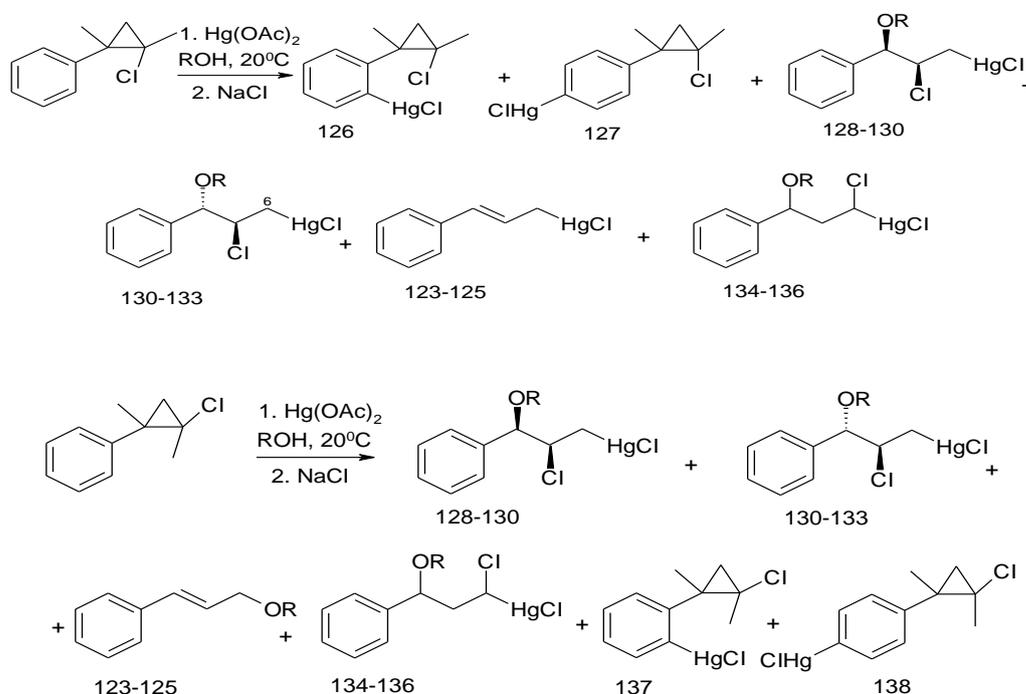
Что касается дихлорфенилциклопропана, то активность ацетата ртути, даже в кислотах, очевидно недостаточна для того, чтобы осуществлялся гетеролиз связи C-Cl или происходило сопряженное присоединение по 1,3-связи циклопропанового кольца, и по этой причине осуществляется электрофильное меркурирование бензольного кольца.

Авторами работы [67] было изучено меркурирование цис-(118) и транс-(119)-1-хлор-2-фенилциклопропанов. Установлено, что они вступают в реакцию с ацетатом ртути в метаноле или уксусной кислоте только в присутствии катализатора (HClO₄), а в муравьиной кислоте без катализатора.

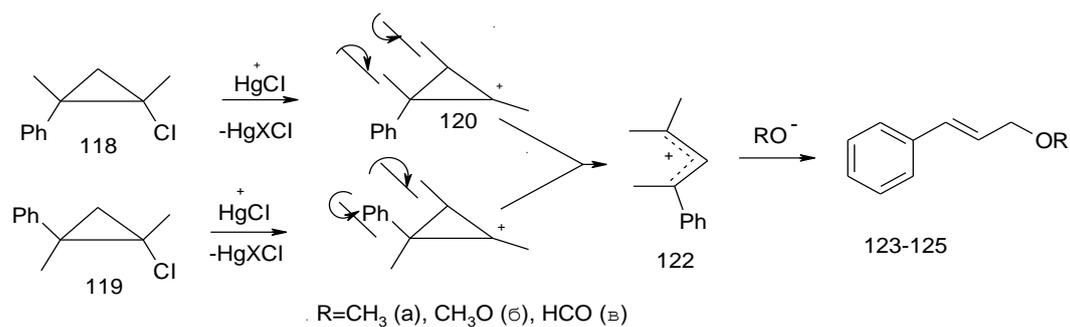
1-хлор-2-фенилциклопропаны (118, 119) дают при меркурировании заметное количество продуктов электрофильного замещения в ароматическое ядро.

Причем скорость превращения транс-1-хлор-2-фенилциклопропана (119) выше таковой для цис-изомера, так что при проведении реакции со смесью изомеров за время полной конверсии транс-1-хлор-2-фенилциклопропана (119) цис-соединение (118) практически не вступает в реакцию. Наряду с традиционным разрывом малого цикла по связи C₂-C₃ и образованием продуктов (128-133) наблюдается разрыв по связи C₁-C₂ и образование аддуктов (134-136) [66].

Схема 27



Для обоих хлорсодержащих изомеров (118-119) реализуются процессы, инициируемые разрывом связи C-галоген, которые приводят к эфирам 3-фенилаллилового спирта (123-125). Эти процессы довольно хорошо известны [68] и протекают по механизму, включающему образование на промежуточных стадиях соответствующих циклопропилкатионов, подвергающихся дальше дисротаторному раскрытию [67], а это приводит к катионам аллильного типа (122), которые и отвечают за формирование соответствующих эфиров (123-125).



Таким образом, в случае цис и транс 1-хлор-2-фенилциклопропанов при взаимодействии с ацетатом ртути параллельно реализуются два процесса: один инициируется разрывом связей С-С малого цикла, другой гетеролизом связи С-галоген.

Объяснение большей устойчивости цис -1,2-дизамещенных циклопропанов, очевидно следует связать с наличием в рассматриваемых субстратах в качестве одного из заместителей фенильного радикала, способного, как известно, сопрягаться с трехчленным циклом [66] и тем самым влиять на реакционную способность последнего. Фенильное ядро в цис-изомерах рассматриваемых 1,2-дизамещенных циклопропанов должно быть выведено из плоскости, удобной для сопряжения (биссектрисной плоскости).

Это может приводить к тому, что будет затруднена "передача" электронов по системе сопряжения из ароматического ядра и, следовательно, снижаться активность малого цикла к электрофильных атаке. А для транс-1-замещенных-2-фенилциклопропанов ограничивающие сопряжение пространственные факторы, сняты и как следствие, активность малого цикла к электрофильных атаке повышена.

1.2. Внутримолекулярные превращения и возможности функционализации орто-замещенных циклопропилбензолов

К настоящему времени в литературе накоплено большое количество материала по внутримолекулярным превращениям производных бензола,

содержащих в орто-положении нитро группу. Как правило, эти превращения вызываются генерированием полного положительного заряда на одном из атомов ортозаместителя. Роль нитрогруппы в этих превращениях может быть различной: либо она выступает в качестве временного нуклеофильного стабилизатора наведенного в орто-положении к ней положительного заряда, либо является окислителем ортозаместителя. В первом случае нитрогруппа не претерпевает превращений и в конечных продуктах реакции присутствует, а во втором- модифицируется, что приводит к соединениям, содержащим азот с пониженной степенью окисления.

Как следует из анализа литературных данных, наиболее важным моментом в процессах превращений о-нитробензолы является вопрос о структуре промежуточно образующихся из них ионов и их стабильности в условиях реакции.

1.2.1. Галогендемеркурирование меркурсолювоаддуктов

Известно [83-84, 194-196], что ртутный остаток при алифатическом атоме углерода в определенных условиях может легко замещаться на галоген. Эта реакция в ряду ртутьорганических соединений является одной из наиболее изученных; при этом авторы исследовали и кинетику процессов, и их стереохимию. Характерной особенностью галогендемеркурирование, по сравнению с другими реакциями расщепления связи углерод - ртуть, является изменение механизма реакции (электрофильный механизм меняется на гомолитический) в зависимости от условий, в первую очередь от растворителя.

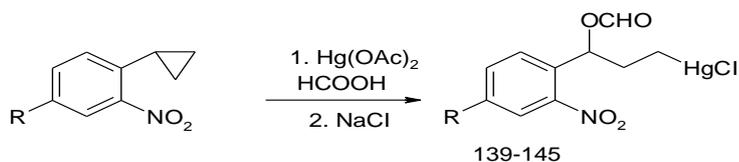
Было установлено, что если реакцию проводить в условиях (в хлороформе), обычно использующихся для трансформации ртутьорганических соединений в галогенпроизводные. Однако выходы целевых продукт в этом случае были далеки от высоких; несмотря на то, что время реакции было даже более длительным, чем в ранее описанных случаях. Значительно лучшие результаты были получены при проведении реакции

ртуторганических соединений с бромом, в метаноле и в присутствии солевых добавок. Во-первых, выходы соответствующих бром производных были существенно выше и, во вторых, время реакции значительно сокращалось (от 48 до 2-х часов).

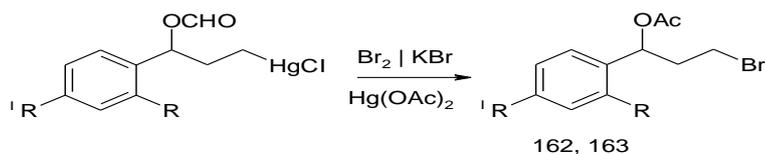
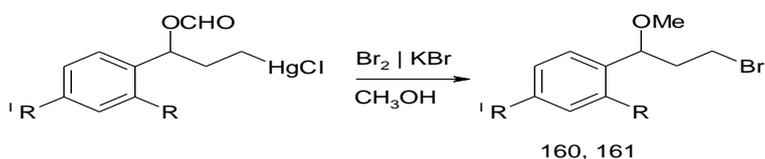
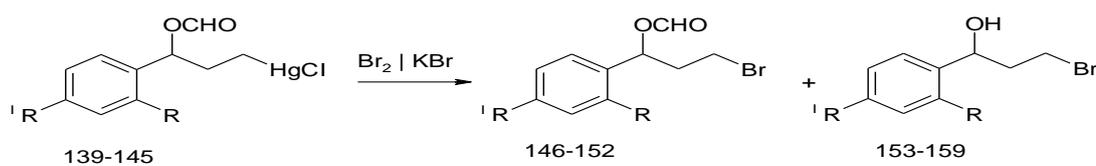
Установлено [33], что замещение ртути содержащих фрагментов у атомов углерода на галоген происходит без изменения остальной части молекулы, если в ртуторганическом соединении не присутствуют группировки, способные подвергаться действию реагента. В связи с этим авторы [33] полагали, что строение образовавшихся в этой реакции галогенидов будет отвечать строению исходных ртуторганических соединений.

Аналогично нитросоединения (140) протекает реакция и с 4-бензоил-2-нитрофенилциклопропаном (143).

Схема 29



R=H (139), *изо*-C₃H₇ (140), *трет*-C₄H₉ (141), Br (142), C₆H₅CO (143), CH₃CO (144), NO₂ (145)



R=NO₂, R'=H (139, 146, 153, 160, 162), R=H, R'=NO₂ (140, 147, 154, 161, 163)

R=H, R'=CH₃CO (141, 148, 155), R=H, R'=Br (142, 149, 156), R=H, R'=C₆H₅CO (143, 150, 157)

R=NO₂, R'=трет-C₄H₉ (144, 151, 158), R=NO₂, R'=Br (145, 152, 159)

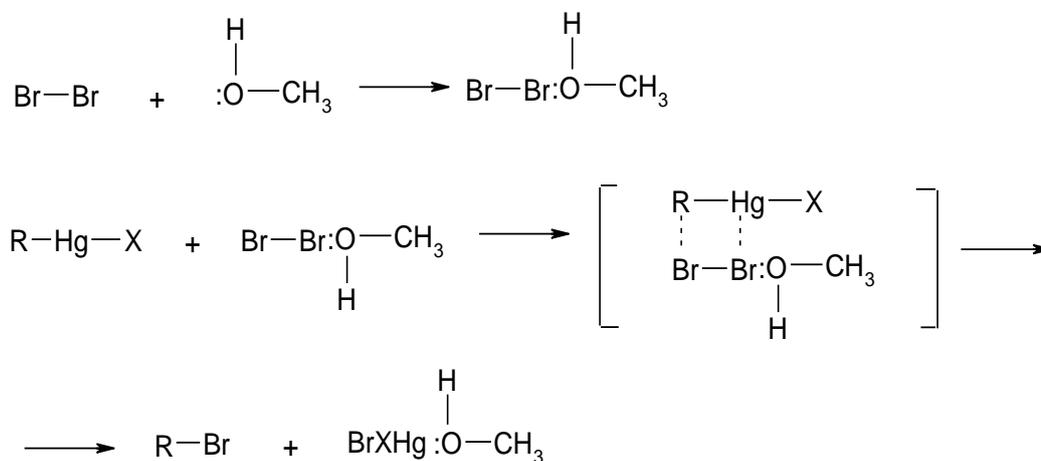
Таблица 3.

**Результаты меркурирования замещенных 2-нитрофенилциклопропанов
ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте (20⁰С)**

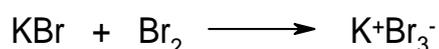
R	Исходное соединение, П/Н	Время реакции, ч.	HClO ₄ , Г- моль/л	Выход %	Продукт реакции №	Вернувшееся исходное в-во, %
Изо-C ₃ H ₇	38	2	-	95	140	-
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	39	2	-	92	141	-
Br	40 "	4	-	83	142	15
Br	"	2	0.01	94	142	-
C ₆ H ₅ -CO	41 "	4	-	82	143	16
C ₆ H ₅ -CO	"	2	0.01	91	143	-
CH ₃ -CO	42 "	24	-	76	144	22
CH ₃ -CO	"	10	0.01	79	144	16
CH ₃ -CO	"	4	0.1	92	144	5
NO ₂	43 "	24	-	73	145	22
NO ₂	"	10	0.01	74	145	21
NO ₂	"	6	0.1	81	145	15

Принято считать, что замена неполярного растворителя (CCl₄) на полярный метанол в процессе бромдемеркурирование приводит к изменению механизма реакции с гемолитического на гетеролитический [85].

Схема 30

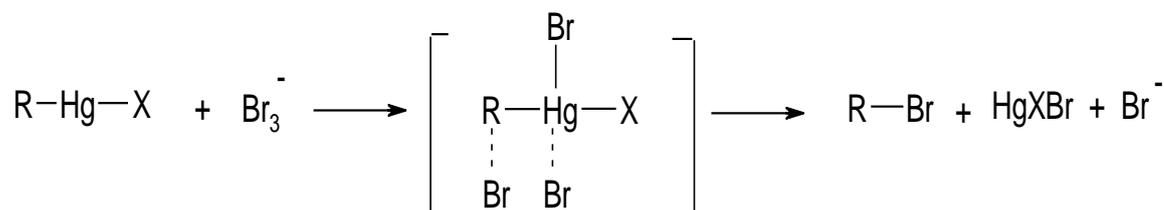


По-видимому, это является следствием образования донорно-акцепторного комплекса брома с молекулами метанола, в котором уже анионная часть молекулы брома способна в свою очередь, координироваться с атомом ртути. Это приводит к тому, что формируется циклическое переходное состояние предшественник конечных продуктов реакции. Повышение скорости бромдемеркурирование меркурьюаддуктов в присутствии солевых добавок является, очевидно, следствием образования комплексного аниона Br_3^- , который выступает в качестве электрофильного бромлирующего агента [86].



Взаимодействие ртутьорганического соединения с трибромидионом, как полагают [86-88], начинается с нуклеофильной атаки отрицательного конца аниона Br_3^- на атом ртути, а в результате формируется переходное состояние, близкое к тому, которое уже рассматривалось выше, и образование которого являлось следствием нуклеофильного катализа метанолом. Добавленный бром-анион играет роль того же нуклеофильного катализатора, но более эффективного, чем метанол.

Схема 31



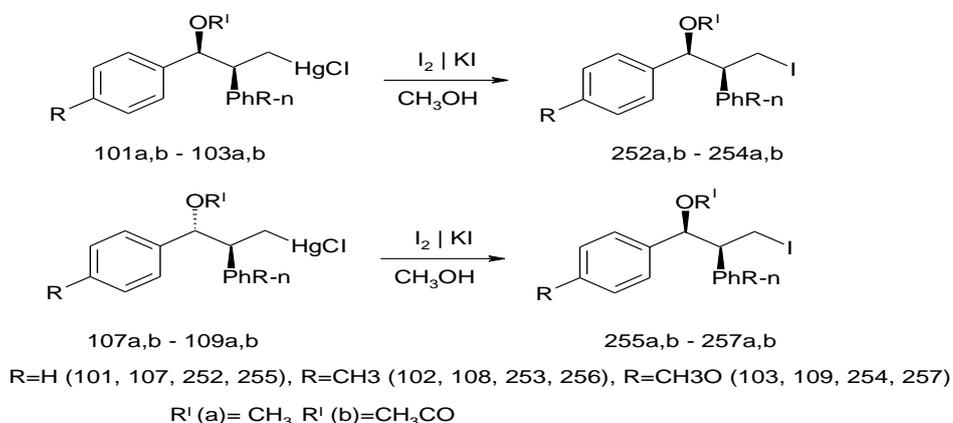
Интересно, что при бромдемеркурирование метокси и ацетокси-замещенных металлорганических соединений бромзамещенные арилпропаны образуются без осложнений, а в тех же условиях формилгидрокси-производные наряду с заменой ртути содержащего фрагмента на бром претерпевают частичную трансформацию сложноэфирной группы в спиртовую.

Таким образом, хлормеркурформилгидроксипропаны могут быть использованы в органическом синтезе для получения соединений, которые весьма сложно синтезировать другими методами.

Одним из объяснений относительно низкой устойчивости формилгидроксигруппы по сравнению с ацетилгидроксигруппой при галогендемеркурировании соответствующих ртуторганических соединений может служить то, что в указанных соединениях присутствует альдегидная группа, как фрагмент муравьиной кислоты, которая обладает восстановительными свойствами. Очевидно, при действии окислителей (Br_2) формилгидроксигруппы ртутьзамещенных соединений частично трансформируется, образуя гидроксильный фрагмент и CO_2 .

Подобно бромдемеркурированию протекает реакция иоддемеркурирования соответствующих меркурисольвоаддуктов. Как и при бромдемеркурировании, реакция ртуторганических соединений элементарным йодом в CCl_4 в темноте практически не идет. При освещении она осуществляется, но очень медленно. Выход продуктов реакции удается увеличить, до 50% лишь интенсивным облучением при помощи ртутно-кварцевой лампы. В присутствии избытка йодистого калия реакция замещения протекает так же эффективно, как это имеет место в случае бромдемеркурирования.

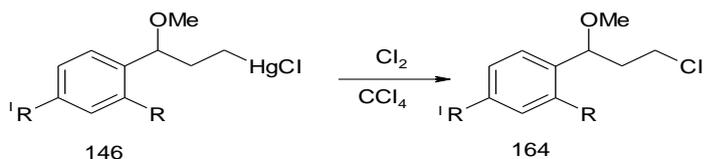
Схема 32



В отличие от бром и иоддемеркурирования, хлордемеркурирование γ -меркурированных эфиров соответствующих спиртов до наших работ не было

исследовано. Авторы [24] осуществили хлордемеркурирование ряда меркурисольвоаддуктов, полученных из арилциклопропанов и показали, что реакция γ -меркурированных эфиров с элементарным хлором растворенным в CCl_4 или CHCl_3 протекает даже быстрее чем с бромом причем как и в случае бромдемеркурирование, соответствующие формильные производные дают не только аддукта хлордемеркурирование, но и соответствующий спирт.

Схема 33



Таким образом, данные хлормеркурпроизводные, легко образующиеся при меркурировании арилциклопропанов, могут быть использованы в органическом синтезе для получения соединений, которые весьма сложно синтезировать другими методами. Особый интерес представляет превращение хлор меркурформилгидроксипропанов, поскольку из них могут быть синтезированы арилированные 3-галогенпропанола, которые нельзя получить оксимеркурирования соответствующих арилциклопропанов с последующим галогендемеркурирование (речь идет о веществах, полученных из арилциклопропанов с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре).

1.2.2. Циклические ионы из о-нитрозамещенных бензолов и их превращения

К настоящему времени в литературе накоплено большое количество материала по внутримолекулярным превращениям производных бензола, содержащих в орто-положении нитрогруппу. Как правило, эти превращения вызываются генерированием полного положительного заряда на одном из атомов ортозаместителя. Роль нитрогруппы в этих превращениях может быть различной: либо она выступает в качестве временного нуклеофильного стабилизатора наведенного в орто-положении к ней положительного заряда, либо является окислителем ортозаместителя. В первом случае нитрогруппа

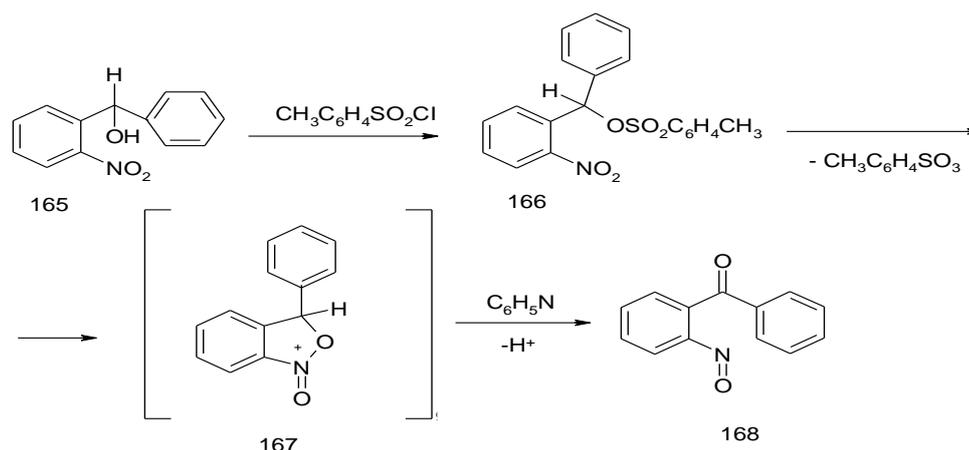
не претерпевает превращений и в конечных продуктах реакции присутствует, а во втором модифицируется, что приводит к соединениям, содержащим азот с пониженной степенью окисления.

Как следует из анализа литературных данных, наиболее важным моментом в процессах превращений орто нитробензолов является вопрос о структуре промежуточно образующихся из них ионов и их стабильности в условиях реакции.

Возможность стабилизации карбокатионов бензильного типа, возникающих при модификации боковой цепи орто-замещенных нитробензолов нитрогруппой и образование в результате этого ионов 2,1-бензизоксазолия одним из первых предложил В. Дикинсон в 1964 году [89]. Исследуя превращения 2- нитробензгидрола (165) под действием п-толуолсульфонилхлорида в пиридине, он обнаружил, что вместо ожидаемого 2- нитробензгидрил-п-толуолсульфоната (166) образуется 2-нитрозобензофенон (168). В. Дикинсон предложил схему превращения, которая включает стадию внутримолекулярной нуклеофильной атаки нитрогруппы карбониевого центра, при сольволизе тозилата и формирование пятизвенного циклического иона (167). Под действием основания (пиридина) в ионе легко отщепляется протон, образуется нитрозобензофенон. В конечном счете, описываемое превращение является внутримолекулярной реакцией окисления - восстановления, т.е. нитрогруппа "передает" один из своих атомов кислорода боковой цепи.

Полагая, что нитрозокетоны (168) образуется из 2- нитробензгидрил-п-толуолсульфоната (166), в котором легкий гетеролиз связи С-О вызывает генерирование катионов бензильного типа, В.

Дикинсон [89] попытался получить 2-нитробензгидрильные производные, содержащие менее нуклеофильные группы, чем тозилатная. Однако, взаимодействие бензгидрола [165] с избытком тионилхлорида в кипящем хлороформе не привело к желаемому результату - вместо 2-нитробензгидрилхлорида был получен 5-хлор-3-фенил-2,1-бензизоксазол [167].



Приведенные В. Дикинсоном схемы превращения [165] в [166] и [167] кажутся вполне логичными: в присутствии основания снимается подвижный бензильный протон, в избытке нуклеофила осуществляется нуклеофильная атака хлор аниона по электрон-дефицитному 5 положению с последующей 1,4- дегидратацией. Аналогичные превращения наблюдал Л. Эндрюс с сотр. [90] при изучении сольволиза о-нитробензгидрилбромида [70] и о-нитробензилтозилата в водном ацетоне.

Авторы работы [93], как и В. Дикинсон [89], предположили, что реакция бензгидрилбромида (170) протекает через циклический интермедиат (167). Однако, если в условиях, использовавшихся В. Дикинсоном, образование нитрозокетон (168) и предполагаемого иона не наблюдалось, то проведение реакции в более основной среде (водный ацетон вместо хлороформа) привело к тому, что наряду с бромантрилином (171) в значительных количествах получалось нитрозосоединений (168).

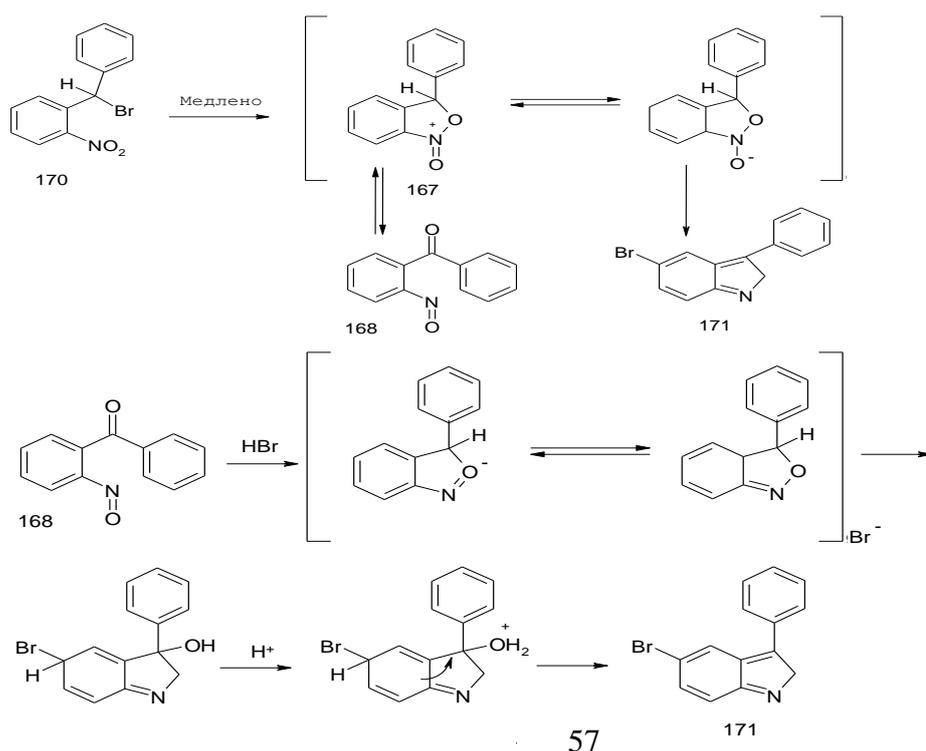
Позднее Л. Эндрюс [94] изучил влияние кислотности среды на процесс сольволиза о-нитробензгидрилбромида (170). Он установил, что в разбавленном растворе уксусной кислоты соединение (170) в начале реакции превращается в о-нитрозобензофенон (168), количество которого со временем уменьшается, и основным продуктом является 5-бром-3-фенил-2,1-бензизоксазолиния (171). На основании этого авторами сделано предположение, что образующийся нитрозокетон (168) способен давать ион (167) и, следовательно, превращаться в антрилил (171).

Однако, в более поздней работе [95] эти авторы отказались от схемы, включающей как одну из стадии обратимый переход кетона (168) в ион (167). Они считают, что антранил (171) образуется как непосредственно из иона (167), так и из нитрокетон который, не возвращаясь к интермедиату (167), самостоятельно превращается в (171).

Такую схему подтверждают результаты работ [90, 91], в которых авторы показали, что при обработке безольных растворов о-нитрокетоны газообразным хлористым водородом или НВг образуются соответствующие 5-галогенантранилы.

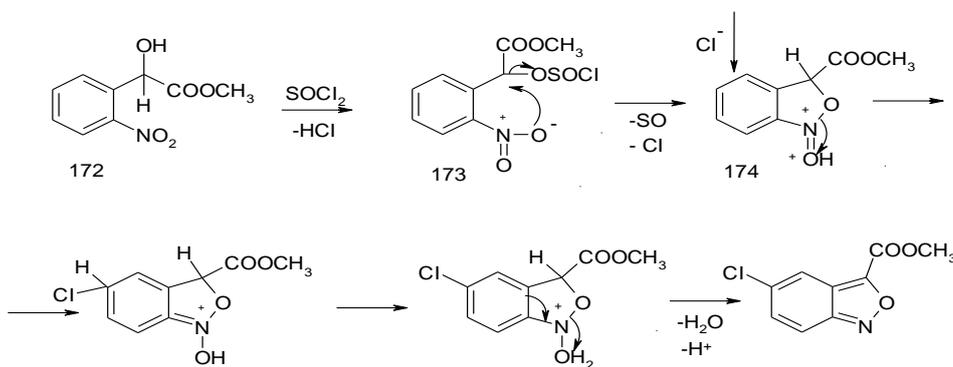
Важные данные, свидетельствующие в пользу образования циклических ионов бензизоксазолиния, были получены в 1974 году Л. Эндрюсом и сотр. Как показали авторы, о- нитробензгидрилбромида в водном ацетоне при температуре 45°С. сольволизует в 83 раза быстрее, чем п-нитро изомер. Удовлетворительно объяснить такое различие в поведении нитро изомеров, как считают исследователи, можно, если принять во внимание нуклеофильное содействие нитрогруппы элиминированию атома брома и, следовательно, быстрому образованию реакционноспособных пятизвенных ионов (167).

Схема 35



Т. Глотова с соотрудникам [97] изучали реакцию метилового эфира α -(2-нитрофенил) оксиуксусной кислоты (172) в тионилхлорида. Как считают авторы, в образующемся первоначально интермедиату (173) нитрогруппа внутримолекулярно атакует бензильный атом углерода, и в результате получается ион бензизоксазолиния (174). Этот процесс протекает с одновременной потерей диоксида серы и хлорида-аниона. Дальнейшее превращение иона (174) в 5-хлорантранил (175) происходит по схеме, сходной с предложенной Д. Скрипуновим [89] для описанного выше случая.

Схема 36

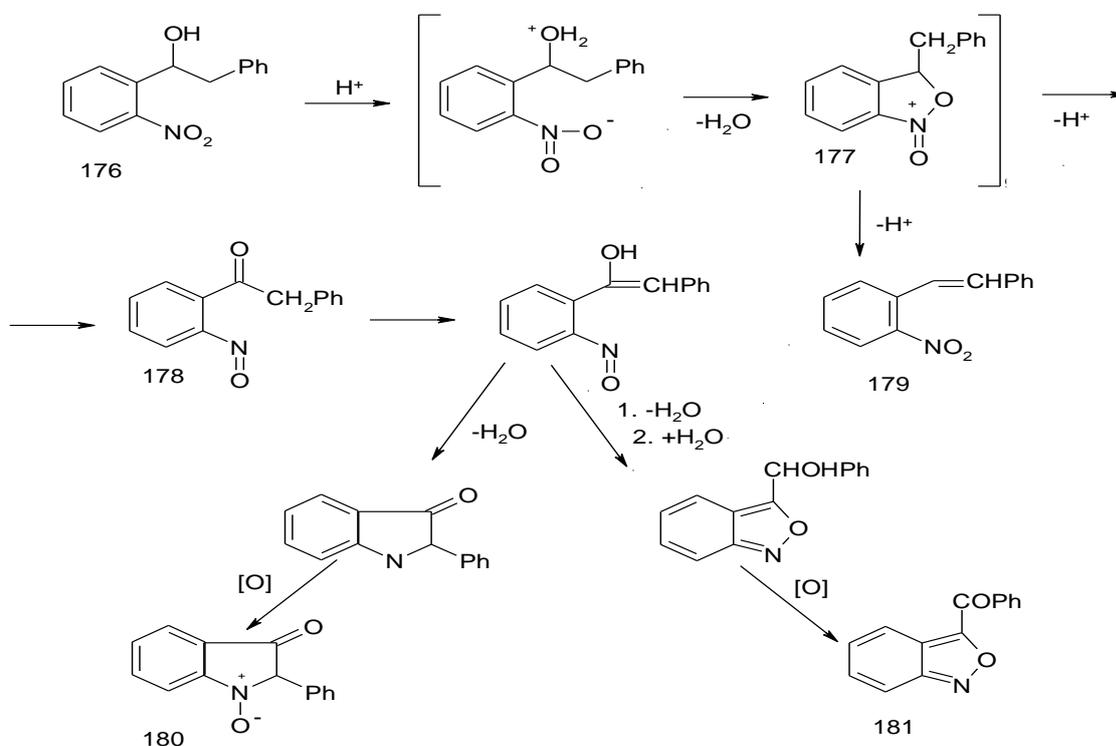


Позднее Дж. Бакк [94] изучил кислотно катализируемые превращения 1-(2-нитрофенил)-2-фенилэтанола (176). Предлагая возможные пути образования конечных продуктов реакции (179-181), автор считает, что ключевым соединением в превращении является циклический ион (177), ответственный за образование как *o*- нитрозофенилбензилкетона (178), так и нитро стильбена (179). Прямых доказательств образования циклического интермедиату (177) автор не приводит, хотя, судя по строению продуктов реакции, вполне логично предположить его возникновение.

Как оказалось, полученный из карбинола (176) *o*-нитро стильбен (179) состоит из смеси *цис* и *транс* - изомеров в соотношении 1:1. Этот результат значительно отличается от результата дегидратации изомерных спиртов - 2 - (*o*-нитрофенил)- 1-фенилэтанола и 1-(*p*-нитрофенил)-2- фенил этанола в этих же условиях из них образуются практически только *транс* нитро стильбены (95%).

Чтобы выяснить, каким образом происходит окисление соответствующих интермедиатов в конечные продукты (180) и (181), Дж. Бакк изучил превращения *o*-нитротолана (182) под действием *p*-толуолсульфокислоты.

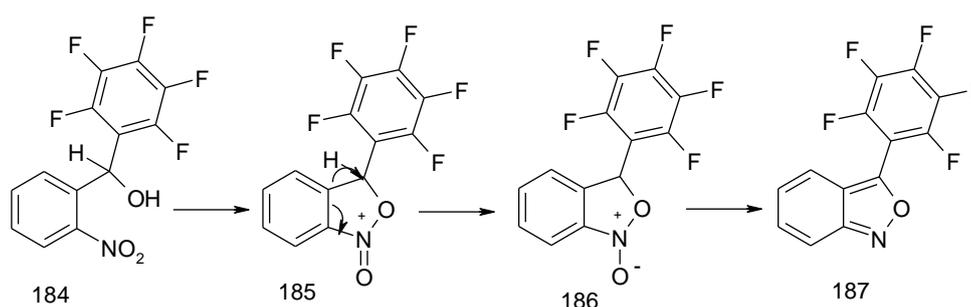
Схема 37



Интересно, что в этой реакции Дж. Бакк постулировал образование катиона (183)- аналога иона 2,1-бензизоксазолия (177), содержащего экзоциклическую двойную связь.

Дж. Тетлоу с сотрудниками изучали превращения карбинола (184) под действием серной кислоты и показали, что в отсутствие частиц нуклеофильного характера реакция завершается образованием антранила (187).

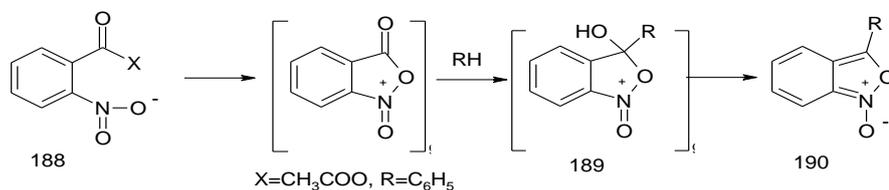
Схема 38



Причем, авторы считают, что образующийся первоначально циклический ион (185) в кислой среде способен превращаться в N- окись антравила (186), которая далее восстанавливается в антранил (187). Стадию восстановления N- окиси в антранил (187) авторы не объясняют. Им также не удалось выделить N-окис антравила (186).

Занимаясь проблемой синтеза о-нитробензофенона, авторы работы [98] обнаружили, что реакция бензоилирования бензола соответствующим о-нитропроизводным (188.) сопровождается побочными процессами, один из которых образование 14-окиси антравила (190).

Схема 39

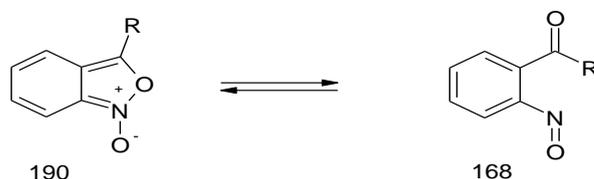


Авторы предложили схему образования (190), которая включает циклический ион 2,1-бензизоксазолиния (189).

I.2.3. Циклические ионы из о-нитрофенилциклопропанов

До сих пор в литературе обсуждается вопрос о структуре соединения, получающегося при отщеплении протона от предполагаемого циклического интермедиату- 2,1-бензизоксазолиния [101]. Например, авторы работ [99-100] рассматривают это соединение как -14- окись антравила (190), а в работах [7] ему приписывают структуру типа нитрозокетон (168.):

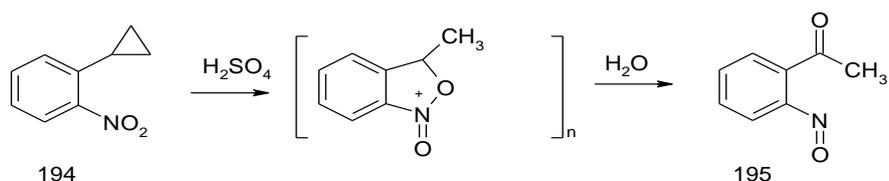
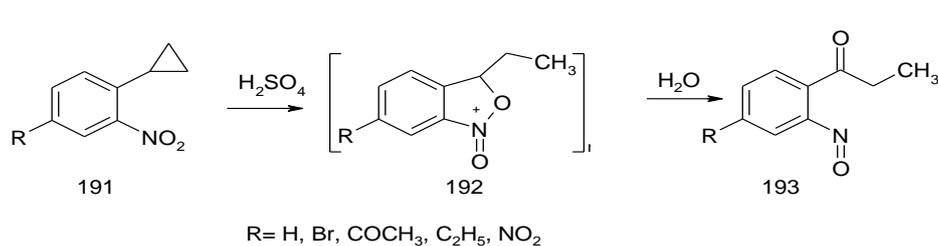
Схема 40



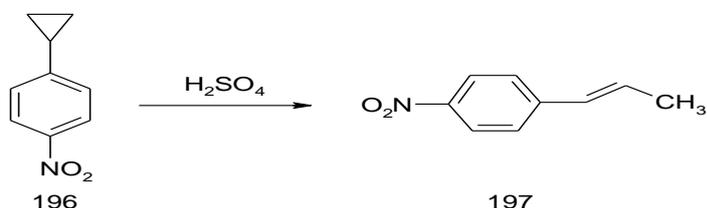
Косвенные данные в пользу нитрозокетон были получены в 1970 году методом масс-спектрометрии (168), а в 1978 году Дж. Бакком и Г. Дж. Энганом- методами ИК,УФ и ЯМР спектроскопии [102].

Следует заметить, что еще в 1969 году было получено доказательство образования нитрозокетона из ионов бензизоксазолиния. Авторы работы [103], изучая поведение *o*-нитрофенилциклопропана (191) в концентрированной серной кислоте, обнаружили, что циклический интермедиат (192) при взаимодействии с водой количественно превращается в *o*-нитрозокетон (193):

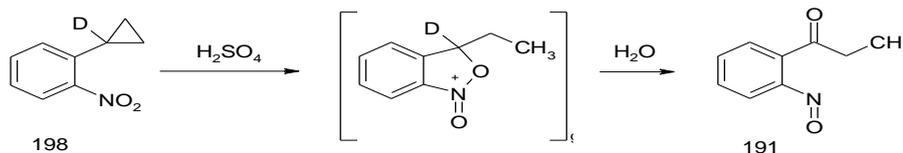
o-Нитро стирол (194) в этих условиях превращается в *o*-нитрозоацетофенон (195) [103].



Внутримолекулярный характер изученной реакции был подтвержден тем, что изомерный *p*-нитрофенилциклопропана (196) при аналогичной обработке не претерпевал внутримолекулярного окислительно-восстановительного превращения, а изомеризовался в *p*-нитропропенилбензол (197) [104, 129].



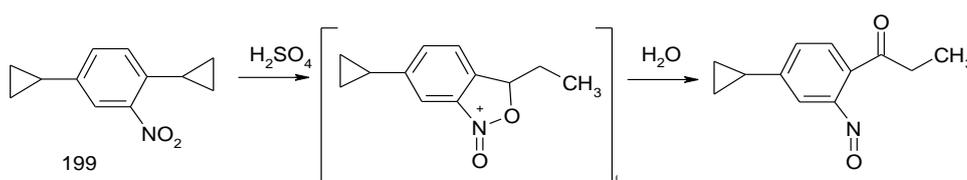
Изомеризацией дейтерированного γ , α -D *o*-нитрофенилциклопропана (198) были доказаны механизм перегруппировки и необходимость наличия бензильного атома водорода в исходном соединении для её успешного протекания [104, 130].



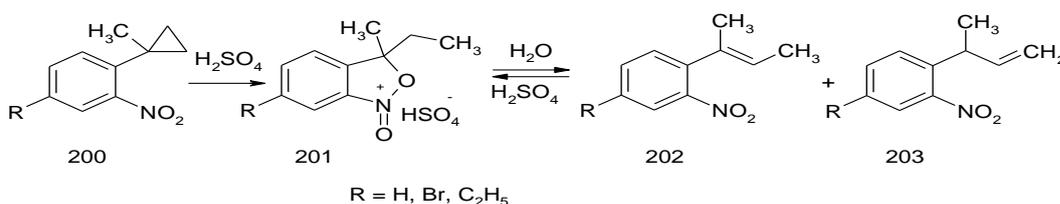
Единственным продуктом реакции был нитрозокетон, не содержащий дейтерия. Также отмечалось, что природа заместителя и его положение в ароматическом кольце оказывает влияние на скорость перегруппировки, а, следовательно, и на скорость образования и устойчивость циклического интермедиату.

Электроноакцепторные заместители затрудняют изомеризацию, а электронодонорные облегчают её [105-107, 118-121]. Ещё в большей степени на ход реакции влияют заместители в малом цикле. Например, моно хлор и моно бромзамещённые о-нитрофенилциклопропана не вступают в реакцию с концентрированной серной кислотой даже при нагревании до 30°C. [108].

Убедительные данные в пользу участия о-нитрогруппа в формировании циклических ионов из орто-нитрозамещенных бензолов были получены при изучении поведения 2-нитро-1,4-дициклопропилбензола (199) в условиях сернокислотной изомеризации [109]. Оказалось что в соединении (199) участвует в реакции только малый цикл, соседний с нитрогруппой.



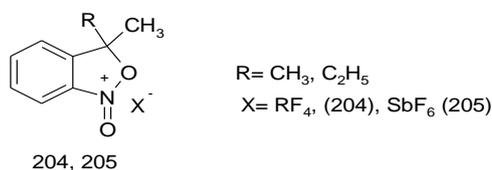
В 1972 году было спектрально показано, что при обработке 1-метил-1-(о-нитрофенил)циклопропана (200) концентрированной серной кислотой образуется устойчивый при комнатной температуре интермедиат (201) [107-110].



Это были первые прямые наблюдения ионов 2,1-бензизоксазолиния (201). Их реакция с водой приводила к смеси изомерных о-нитрофенилбутенов (202, 203), которые, в свою очередь, под действием концентрированной серной кислоты давали циклические ионы той же структуры.

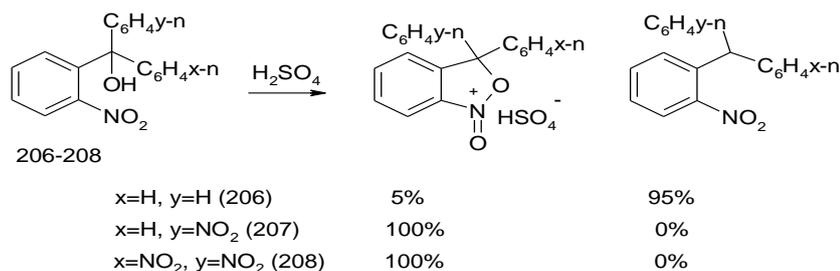
Позднее было проведено детальное исследование строения замещенных в бензольном кольце катионов (201) методами ЯМР ^1H и ^{13}C . Интересно отметить, что ионы 2,1-бензизоксазолиния настолько стабильны, что могут существовать в виде катионов в твердых солях противоионами тетрафторборатом (204) и гексафторантимонатом (205) [114].

Схема 46



Получив прямые доказательства циклического строения о-ионов, авторы работ [114-115], тем не менее, предположили, что в растворах существует равновесие открытых и циклических форм, но концентрация нециклических ионов при этом ниже доступной определению методом ЯМР. Это предположение нашло свое подтверждение в работе [116-117], в которой было показано, что введение в α -положение заместителей, способных более эффективно, чем алкильные, стабилизировать положительный заряд на нем, приводит к увеличению содержания открытой формы в равновесии с циклической.

Схема 47



Таким образом, катионы, полученные из ди и тринитроспиртов (207) и (208) имели циклическое строение, т.к. химический сдвиг α -углеродного атома в них имел примерно такую же величину, что и в катионах с алкильными заместителями (106 м.д.)

В спектре ЯМР ^{13}C сернокислотного раствора моонитроспирта (206) имелись два сигнала, отнесенные к α -углеродному атому катиона, находящемуся в открытой (195 м.д.) и циклической (103 м.д.) формах. Сравнение интегральных интенсивностей этих сигналов показало, что при температуре 0°C . изучаемый катион находится на 95% в открытой и на 5% в циклической форме. То есть, оказалось, что циклическая структура по степени стабилизации положительного заряда несколько уступает двум фенольным заместителям, но превосходит суммарный эффект енильного и п-нитрофенильного радикалов.

I.2. 4. Кислотно-катализируемые превращения N-тиоацил-2-циклопропил и N-тиоацил-2-циклопропилметиланилинов.

Исследования возможности изомеризации полученных тиоамидов начали с изучения поведения последних под действием трифторуксусной кислоты. Последняя, как менее агрессивная и не способная окислять исходные субстраты, была использована при получении 2-замещенных 4Н-3,1-бензоксазинов из соответствующих 2-циклопропил-N-ациланилинов [131]. В нашем случае оказалось, что в CF_3COOH кислоте циклизация не происходит, и исходное вещество возвращается обратно. Очевидно, сера в CF_3COOH кислоте в большей степени протонирована, чем кислород, так как является более сильным нуклеофилом. Это лишает ее, как донора электронной пары, возможности содействовать раскрытию циклопропанового кольца.

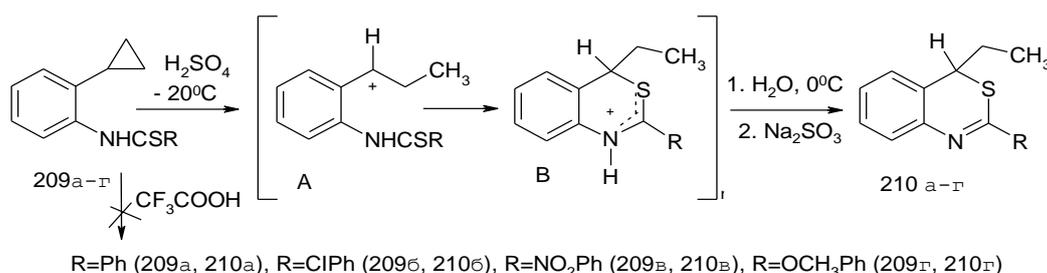
В связи с этим, для дальнейших исследований была выбрана серная кислота, которая также как и трифторуксусная использовалась при получении 2-замещенных-4Н-3,1-бензоксазинов [132]

В результате было установлено [131], что все N-тиоацил-2-циклопропиланилины 209а-г под действием концентрированной серной кислоты при -20°C . с высоким выходом превращаются в 4Н-3,1-бензотиазины 210а-г.

Реакция инициируется протон-катализируемым раскрытием циклопропанового кольца и генерированием карбениевого иона бензильного типа **A**. Последующая внутримолекулярная стабилизация ионов **A** нуклеофильным атомом серы тиоамидного фрагмента приводит в результате к гетероциклическим ионам **B**- предшественникам нейтральных продуктов перегруппировки 210а-г.

Строение впервые синтезированных 4Н-3,1-бензотиозинов 210а-г подтверждено данными спектров ПМР, масспектров и элементным анализом. Поскольку ПМР спектры всех полученных 4Н-3,1-бензотиозинов 210а-г имели однотипный характер, мы подробно рассмотрим лишь спектр 2-(4-метоксифенил)-4этил-4Н-3,1-бензотиозиона 210г, в котором однозначно разрешаются сигналы не только алифатического фрагмента гетероцикла, но и ароматических фрагментов.

Схема 48



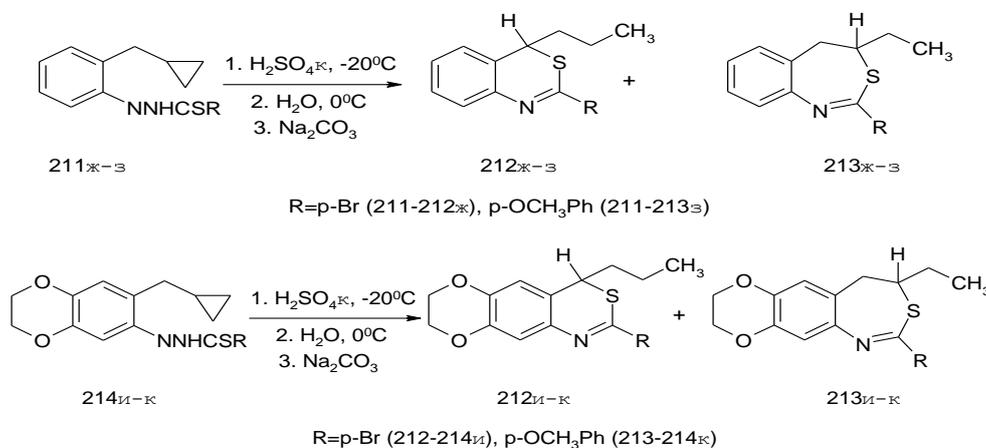
В спектре ПМР соединения 210г в области сильных полей расположены сигналы этильной группы: триплет (3H, 0.95 м.д.), относящийся к метильной группе и мультиплет (2H, 1.7 м.д.), относящийся к группе CH₂. Сигнал в виде триплета при 3.93м.д., отвечает метиновой группе гетероцикла, при 3.88м.д.- метокси группе. В ароматической области сигналы в виде дублетов на два протона каждый при 7.0 и 8.15 м.д. однозначно отвечают п-метоксифенильному фрагменту, а сигналы при 7.14 м.д., 7.26 м.

д., 7.38 м.д., 7.49 м.д. принадлежат протонам Н⁵, Н⁶, Н⁷, Н⁸ аннелированного бензольного кольца соединения (210).

Дополнительную информацию о строении полученных нами 4Н-3,1-бензотиазинов 210 а-г дают масс-спектры последних (см. эксп. часть).

Так как трехчленный цикл в бензилциклопропаны в условиях кислотного катализа раскрывается гораздо легче, чем в фенилциклопропана [133-134], мы ожидали, что при действии концентрированной серной кислоты на тиаомиды 211 ж-з, 214 и-к помимо образования шестичленных гетероциклов - 4Н-3,1-бензотиазинов 212 ж-з и 212 и-к должны были образоваться и семичленные гетероциклы - 4Н-3,1-бензотиазепины 213 ж-з и 213 и-к. Оказалось, что как и в случае N-ациламинобензилциклопропанов, главным направлением реакции является образование 4-пропилбензотиазинов, хотя 4Н-3,1-бензотиазепины в небольших количествах все же образовывались.

Схема 49



В случае 212 ж-з и 213 ж-з строение продуктов реакции доказано спектрами ПМР и масс-спектрами и элементным анализом (см. эксп. часть, табл. 4). Следует сказать, что соединения не разделяются на колонке из Al₂O₃, в результате чего не удалось получить чистый ПМР спектр соединений 212 ж-з и 213 ж-з.

Поскольку ПМР спектры смесей 212 ж, 213 ж и смесей 212 з, 213 з идентичны, рассмотрим подробно ПМР спектр смеси 212 з, 213 з. Наиболее

интенсивные сигналы принадлежат соединению 212 з, который образуется в преобладающем количестве. В области сильных полей отчетливо виден сигнал метильной группы пропильного фрагмента (т, 3Н, 0.8 м.д.), сигнал протонов Н¹ метиленовой группы СН₂¹ и сигнал протонов Н² метиленовой группы СН₂². Сигнал в области 3.95 м. д. (т, 1Н) принадлежит метиновому протону Н³ гетероцикла.

В ароматической области сигналы в виде дублетов на два протона каждый при 6.9 и 8.06 м.д. однозначно отвечают п-метоксифенильному фрагменту, а сигналы при 7.4 м.д. (м, 1Н⁴), 7.18 м.д. (м, 1Н⁵), 7.21 м.д. (м, 1Н⁶), 8.15 м.д. (м, 1Н⁷) принадлежат протонам Н⁴, Н⁵, Н⁶, Н⁷ аннелированного бензольного кольца соединения 212з. Сигнал при 3.80 м.д. (с, 3Н) однозначно отвечает метокси-группе. Сигналы соединения 213з в ароматической области полностью идентичны с таковыми для соединения 212з. Различие лишь в алифатической части спектра. В области сильных полей виден триплет при 1.0 м. д. (3Н), отвечающий метильной группе этильного фрагмента, сигнал при 1.73 м. д. (м, 2Н^а), принадлежащий протонам Н^а метиленовой группы и сигнал протонов Н^с при 2.75 м. д. (м, 2Н^с). Сигнал метинового протона гетероцикла Н^б отвечает величине 3.75 м. д. (т, 1Н^б).

Дополнительным подтверждением структуры полученных гетероциклов являются данные масс-спектрометрии смесей 212 ж, 213 ж и 212 з, 213 з (см. эксп. часть).

Что же касается соединений 212 и-к и 213 и-к, структуры подтверждены данными только спектров ПМР (см. эксп. часть, табл. 5) Как и в случае 212 ж-з и 213 ж-з, нам не удалось разделить смеси на индивидуальные вещества. Но в спектрах ПМР смесей веществ 212 и, 213 и и 212 к, 213 к для каждой пары отчетливо видны сигналы как одного, так и другого гетероцикла. Данные спектров соединений 212 и и 213 и представлены в экспериментальной части.

ПМР спектры соединений 212 ж-з и 213 к имеют однотипный характер. Отличие состоит лишь в том, что в спектре соединения 212 к присутствуют сигналы протонов бензодиоксанового фрагмента при 4.3 м. д. (с, 4H).

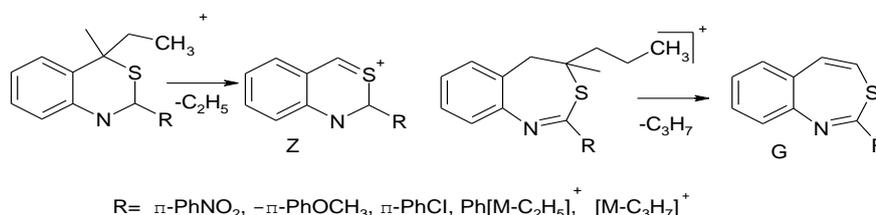
Рассмотрим подробно сигналы в спектре ПМР соединения 213 к (см. приложение рис. 9). В области сильных полей виден триплет при 0.96 м.д., относящийся к метильной группе этильного фрагмента, сигналы протонов Н¹ метиленовой группы этильного фрагмента (м, 1.8м.д.) и сигналы протонов Н³ при 2.7м.д. (м). Сигнал метинового протона гетероцикла Н² обнаруживается при 3.85м.д. (м).

В ароматической области сигналы в виде дублетов на два протона каждый при 6.96 и 8.08м.д. однозначно отвечают п-метоксифенильному фрагменту, а синглеты при 6.62 и 7.03м.д. принадлежат протонам Н⁴, Н⁵ аннелированного бензольного кольца. Синглет при 4.3м.д. (4H)- указывает на сигналы протонов бензодиоксанового фрагмента.

Масс-спектры электронного удара, полученные для всех синтезированных нами 4Н-3,1-бензотиазинов 210 а-г, характеризуются присутствием интенсивного пика, соответствующего потере 29 Дальтон из молекулярного иона.

Этот процесс может быть объяснен элиминированием этильного радикала и образованием стабильного иона Z. В случае масс- спектров соединений 213 ж-з интенсивный пик соответствует потере 43 Дальтон, что отвечает элиминированию пропильного радикала.

Схема 50



Таким образом, найдена новая внутримолекулярная кислотно-катализируемая перегруппировка N-тиоацил-2-циклопропил- и N-тиоацил-2-циклопропилметиланилинов в 2-замещенные 4Н-3,1-бензотиазины.

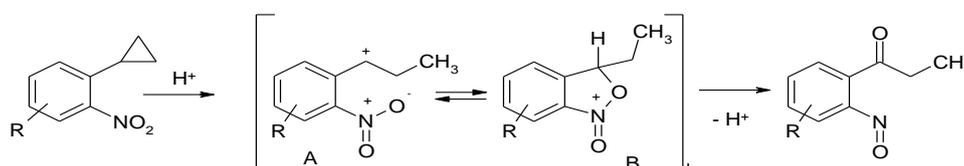
Показано, что в этих условиях хоть и с низким выходом, но все-таки образуются соединения, относящиеся к малоизученному классу гетероциклов 4Н-3,1-бензотиазепинам. Не исключено, что при варьировании всевозможных условий этой реакции, синтез можно будет направить в сторону преимущественного образования семичленного гетероцикла.

Принимая во внимание тот факт, что исходные тиамиды можно синтезировать из соответствующих 2-циклопропиланилинов и 2-циклопропилметиланилинов, а также то, что последние в силу специфического поведения фенилциклопропанов и бензилциклопропанов, могут быть дополнительно функционализированных по ароматическому ядру, можно предположить, что найденная перегруппировка найдет применение, как метод синтеза трудно доступных 2-замещенных 4Н-3,1-бензотиазинов и 4Н-3,1-бензотиазепинов.

I.2.5. Синтез орто-нитроацетилбензолов из орто-нитрозамещенных бензиловых спиртов и их производных.

Наличие в составе о-нитроацетилбензолов двух пространственно сближенных группировок, способных к многоплановым трансформациям под действием самых разнообразных реагентов, позволяет рассматривать указанные нитрозосоединения в качестве перспективных субстратов в синтезе труднодоступных и часто важных в практическом отношении органических соединений.

Схема 51



Достаточно указать на возможности получения из них самых разнообразных азот и кислородсодержащих гетероциклических соединений, синтез которых иными путями и более сложен и ограничен. Вместе с тем

широкое использование о-нитрозоацилбензолов тормозится из-за отсутствия общих методов их получения.

К настоящему времени известен лишь один метод, который позволяет осуществлять синтез большого числа о-нитрозоацилбензолов с высокими выходами - кислотно-катализируемая перегруппировка нитрозамещенных фенилциклопропанов [135-138]

Нетрудно видеть, что приведенной реакцией могут быть получены о-нитрозоацилбензолов с самыми разнообразными заместителями в бензольном кольце, тогда как вариации в ацильной группе ограничиваются, по существу, пропионильным фрагментом.

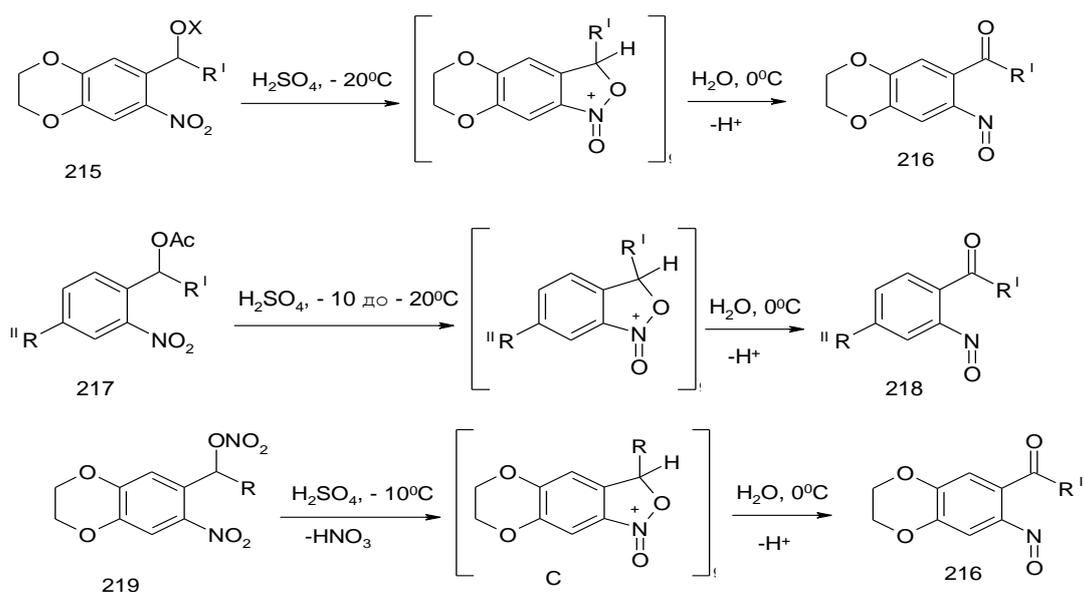
Принимая во внимание тот факт, что ключевыми интермедиатами в трансформации о-нитрофенилциклопропанов в о-нитрозоацилбензолов являются катионы бензильного типа (А) и возникающие из них, за счет внутримолекулярной стабилизации о- нитрогруппой, циклические ионы (Б) авторы [138-140, 159-160] предположили, что ароматические нитросоединения, содержащие в орто-положении фрагменты, из которых в условиях реакции могут генерироваться катионы бензильного типа, также будут способны претерпевать превращение в соответствующие нитрозоацилбензолов. В связи с этим они попытались реализовать схему синтеза замещенных о-нитрозоацилбензолов из соответствующих нитрозамещенных бензиловых спиртов и их эфиров.

Далее им удалось показать [140-145], что 2-нитрозамещенные бензиловых спирты их нитраты, ацетаты или простые эфиры способны под действием кислот претерпевать перегруппировку в отвечающие им нитрозоацилбензолов.

При этом выяснилось, что если сами орто-нитрозамещенных спирты, их ацетаты и простые эфиры превращаются в отвечающие им орто-нитрозоацилбензолов без осложнений, перегруппировка орто-нитрозамещенных нитратов бензиновых спиртов, по крайней мере, в ряду спиртов на основе этилендиоксибензола, протекает неоднозначно.

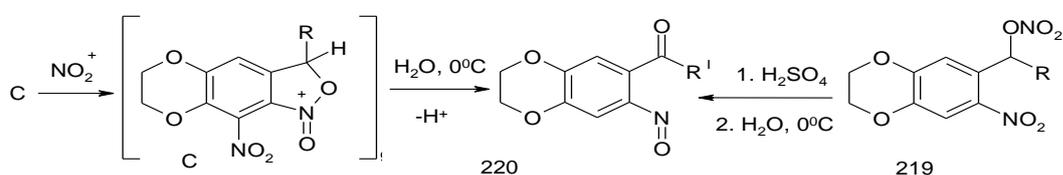
Например, нитраты 2-нитро-4,5-этилендиоксифенилэтанола (215) и пропанола в принятых условиях перегруппировки превращаются в нитрозосоединений (216) и в 2-нитрозо-3-нитро-4,5-этилендиоксиацетофенон (217), и в 2-нитрозо-3-нитро-4,5-этилендиоксипропиофенон, соответственно, причем последних образуется приблизительно в 2 раза больше, чем соединений.

Схема 52



Поскольку образование целевых нитрозосоединений происходит только на стадии обработки сернокислотных растворов циклических ионов (типа В и В¹) ледяной водой, авторы [147-158] полагаем что в случае превращений нитро нитратов (219) образующаяся в ходе реакции азотная кислота (отщепление NO₂ из бензильного положения под действием серной кислоты) выступает в качестве нитрующего реагента, а электрофильному нитрованию подвергаются, по-видимому, циклические ионы типа В. Образующиеся при этом новые циклические ионы типа В и отвечают за формирование нитрозоацилбензолов (220).

Схема 53



Интересно, что нитрозоацилбензолов типа (220) могут быть количественно получены, перегруппировкой ацетатов 2,3-динитро-4,5-этилендиоксифенилэтанола (221).

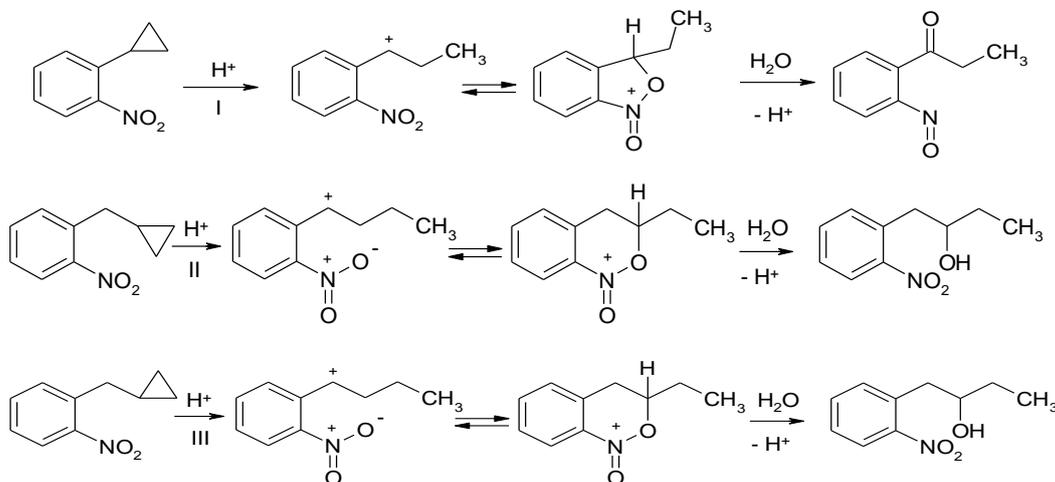
Таким образом показано, что орто нитрозамещенных бензиловых спирты и их простые и сложные эфиры под действием кислот способны превращаться в соответствующие им нитрозоацилбензолов.

1.2.6. Циклопропилбензойные кислоты в синтезе фталидов и 3,4-дигидроизокумаринов

Нитрогруппа, ее изоэлектронный аналог - азоксигруппа, а также азогруппа, пространственно сближенные с трехуглеродный циклом в соответствующим образом замещенных фенил или бензилциклопропаны, могут проявлять свойства внутренних нуклеофила и эффективно стабилизировать карбениевый ионы, возникающие при раскрытии циклопропановых колец в указанных субстратах под действием сильных протонных кислот [154-156,161-162].

В результате такой внутримолекулярной стабилизации образуются устойчивые гетероциклические ионы типа 1-III- интермедиату, определяющие направление превращения исходных циклопропилзамещенных нитро, азокси или азобензолов в нейтральные продукты кислотно-катализируемых реакций.

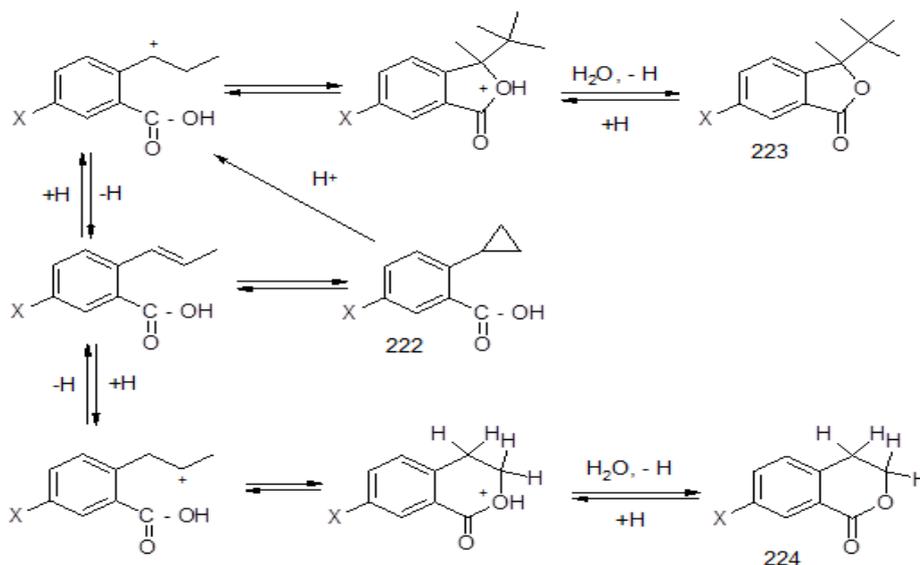
Схема 54



Процесс указанной внутримолекулярной стабилизации соответствующих карбениевых ионов типа I- III носит динамический характер, а гетероциклические ионы, образующиеся на кинетически контролируемой стадии реакции, способны с течением времени обратимо изомеризоваться в гетероциклические ионы иной структуры. В результате устанавливается термодинамическое равновесие, концентрация изомерных циклических ионов в котором зависит от природы заместителя, находящегося в ароматическом ядре в пара- положении к возникающему карбениевому центру [154-157].

В развитие найденных внутримолекулярных превращений *орто*-замещенных арилциклопропанов авторами [157] изучены кислотно-катализируемые реакции 2-циклопропилбензойных кислот. Они нашли, что карбоксигруппа в 2-циклопропилбензойных кислотах типа (222), как и указанные группировки, способна участвовать во внутримолекулярной стабилизации карбениевых ионов, возникающих при раскрытии циклопропанового кольца субстратов под действием фторсульфоновой кислоты или концентрированной серной. Причем, сразу же после смешения реагентов образуются исключительно циклические ионы пятизвенной структуры протонированные 3-этилфталиды (223).

Схема 55



Оказалось, что ионы 3-этилфталидия (223) настолько стабильны в растворах использовавшихся неорганических кислот при 20°C что в заметной степени не изменялись в течение 24 ч (контроль методом ЯМР ^1H). Однако при более продолжительном времени контакта с кислотами (FSO_3H , H_2SO_4) циклические ионы (223) постепенно изомеризуется в ионы шестизвенной структуры (224) и приблизительно через 2 месяца устанавливается термодинамическое равновесие, соотношение концентраций обоих типов ионов в котором, как оказалось, зависит от природы заместителя, расположенного в бензольном кольце в пара-положении к алкильной цепи, в которой генерируется карбениевый центр.

Подобная зависимость равновесных концентраций ионов от природы заместителя, находящегося в бензольном кольце субстрата наблюдается для ионов N-оксо-3-этилбенз[2,1]изоксазолиния и N-оксо-3-метилбенз[2,1]оксазиния, имеющих структуры, близкие структурам ионов (223) и (224) и которые образуются из 4-замещенных 2-нитрофенилциклопропанов под действием фторсульфоновой кислоты [163-167].

Отличительной особенностью в рассматриваемом сравнении равновесных концентраций пяти- и шестизвенных циклических ионов является только то, что состояние равновесия в случае замещенных 2-нитрофенилциклопропанов достигается за более длительное время (~3 месяца) [157], чем в случае соответствующих циклопропилбензойные кислот.

Строение циклических ионов VIa-в и X a-в и образующихся из них нейтральных фталидов VII a-в и 3-метил-3.4-дигидроизокумаринов XI a-в подтверждено данными спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

В спектрах ЯМР химические сдвиги сигналов протонов алифатической части ионов, образующихся сразу же после смешения 2-циклопропилбензойных кислот с фторсульфоновой кислотой коррелируют с соответствующими химическими сдвигами сигналов протонов пятизвенных циклических ионов, получающихся из 2-нитрофенилциклопропанов в тех же условиях, что

прямо указывает на идентичность гетероциклических остовов ионов, формирующихся в условиях реакции в обоих случаях. При этом точно такая же корреляция в спектрах ЯМР наблюдается и в случае шестизвенных циклических ионов, образующихся как из 2-циклопропилбензойных кислот, так и из 2-нитрофенилциклопропанов.

Что касается механизма изомерного превращения циклических ионов (223) и (224) друг в друга, то, по всей вероятности, оно осуществляется через стадии депротонирования соответствующих открытых форм и протонированные общего для каждой пары циклических ионов интермедиату - соответствующей 2-циклопропенилбензойной кислоты. Предлагаемая схема изомеризации (идущая не через гидридный сдвиг в ионах открытой структуры) согласуется с результатами специального изучения изомерных переходов циклических ионов, формирующихся из 2-нитрофенилциклопропанов под действием D_2SO_4 [153].

Далее удалось установить, что выделенные в индивидуальном виде 3-этилфталиды и 3-метил-3,4-дигидроизокумарины, каждый в отдельности растворенные во фторсульфоновой кислоте (или в H_2SO_4), протонируются по эфирному атому кислорода, превращаясь в ионы точно такого же строения, что и соответствующие ионы, формирующиеся в указанных кислотах непосредственно из 2-циклопропилзамещенных бензойных кислот IV а-в.

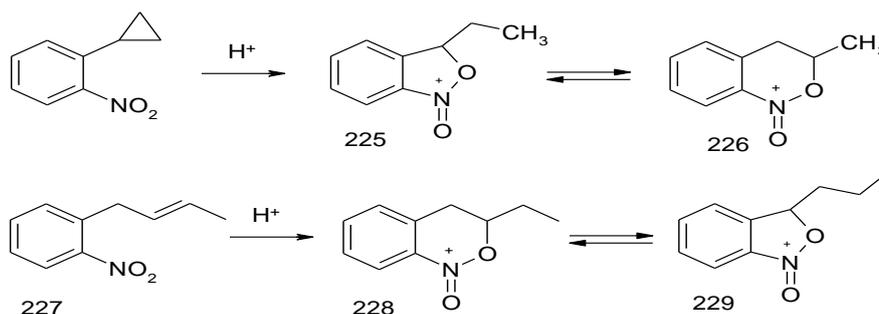
Таким образом, найденная кислотнo-катализируемая перегруппировка 2-циклопропилбензойных кислот и закономерности изомерных превращений циклических ионов, формирующихся на пути ее протекания, открывают широкие возможности синтеза труднодоступных функционально замещенных фталидов и 3-метил-3,4-дигидроизокумаринов такого же строения, что и соответствующие ионы, формирующиеся в указанных кислотах непосредственно из 2-циклопропилзамещенных бензойных кислот типа (222). На это указывает идентичность спектров ЯМР 1H растворов ионов, полученных растворением во фторсульфоновой кислоте в одном случае субстратов (222), в другом - нейтральных продуктов перегруппировки

последних . При этом, как и в случае циклических ионов, образующихся непосредственно из 2-циклопропилбензойных кислот (222), индивидуальные ионы, полученные протонированные 3-этилфталидов (223) или 3-метил-3,4-дигидроизокумаринов (224), также претерпевают изомерные превращения и в результате за необходимый промежуток времени (~2 месяца) в каждом случае устанавливается термодинамическое равновесие с точно таким же соотношением концентраций пяти- и шестизвенных циклических ионов, которое характерно для равновесного состояния аналогичных ионов, образующихся непосредственно из кислот (222).

I.2.7. Циклические ионы из 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур- 1- формилгидроксипропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте

В последнее время становится все более очевидным, что способность ароматической нитрогруппы выступать в качестве внутреннего нуклеофила, стабилизирующего карбениевый ионы, генерируемые различными способами в боковой цепи орто- замещенных бензолов, открывает возможность для широкого использования образующих при этом циклических интермедиатов как в теоретических исследованиях, так и в синтетической химии [168-174]. Показано, например, что в зависимости от строения исходных ароматических субстратов подобная внутримолекулярная реакция может привести к ионам типа (225) и (229) или (226) и (228), дальнейшие превращения которых принципиально различны [110, 175-180].

Схема 56



Насколько можно судить по результатам превращения 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропанолов-1 и их формиатов под действием концентрированной серной кислоты [43, 110, 181-186] металлоорганические ионы типа (230) устойчивы в ней. Однако попытка получения устойчивых субстратов оказалась безуспешной.

Применение для достижения поставленной цели фторсульфоновой кислоты, как это имело место в случае изучения неметаллированных аналогов ионов типа (230) было безуспешным, поскольку известно [182], что в сильных кислотах ртутьорганические соединения алифатического типа могут протодемеркурироваться.

Однако оказалось, что при растворении 1-(2-нитрофенил)-1-формилгидрокси-3-хлормеркурпропана (231) во фторсульфоновой кислоте в интервале температур от -10 до 20°C. образуется раствор, который не претерпевает видимых изменений, по крайней мере, в течение первых 2-4 часов. Это дало возможность [163] непосредственно изучить состав раствора методами ЯМР ^1H и ^{13}C .

Спектр ЯМР ^1H свежеприготовленного раствора 1-(2- нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропана (231) во фторсульфоновой кислоте свидетельствовал о том, что одно из образовавшихся в результате реакции соединений присутствует в преобладающем количестве, хотя наряду с сигналами протонов, отвечающему ему, наблюдаются сигналы, по крайней мере еще двух веществ.

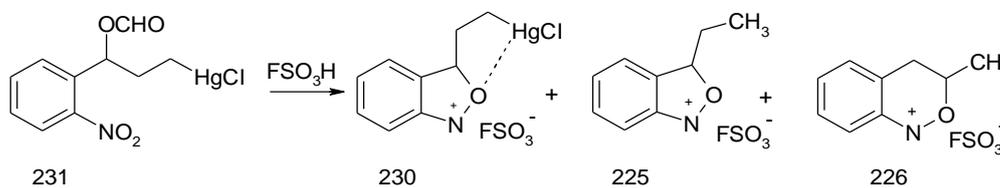
Сравнение мультиплетности сигналов, химических сдвигов и интегральных интенсивностей, соответствующих групп протонов минорных продуктов реакции позволило авторам [153] однозначно установить, что они являются ионами 3-этил-14-оксо- 2,1-бензизоксазолиния (255) и 3-метил-1N-оксо-2,1-бензоксазиния (256), поскольку спектральные параметры оказались идентичны найденным ранее параметрами спектров ЯМР ^1H указанных ионов, специально изученных в работах [43]. При этом оказалось, что ионов шестичленной структуры (256) образовалось на начальном этапе в 3 раза

больше, чем ионов пятичленной структуры (255), несмотря на то, что они не могли возникнуть непосредственно из соединения (236).

Что касается сигналов протонов основного вещества то характер их мультиплетности и интегральные интенсивности, а также химические сдвиги, по существу, отвечали структуре циклического иона (230).

Дополнительное подтверждение формирования металлизированного циклического иона (230) в процессе реакции формиата (236) со фторсульфоновой кислотой было получено [187-189] при интерпретации спектра ЯМР ^{13}C соответствующей реакционной смеси.

Схема 57



Интересно отметить, что с течением времени (через 4ч) из первоначально образовавшегося однородного раствора веществ. (225,226,230) во фторсульфоновой кислоте начинает выпадать аморфный осадок и соотношение ионов (225, 226, 230) изменяется: растёт количество неметаллизированных ионов (225, 226), а содержание ионов (230) снижается.

Сам по себе факт образования деметаллизированных соединений в процессе реакции субстрата (231) со фторсульфоновой кислотой, не удивителен, поскольку известно [187], что в кислых средах моноалкил-меркурпроизводные могут протодемеркурироваться. Однако, в данном случае возникает два вопроса, связанных с обнаружением указанного факта: во-первых, на какой стадии реакции происходит протодемеркурирования и, во-вторых, по какой причине на начальном этапе превращения неметаллизированного циклического иона (226) образуется в 3 раза больше, чем иона (225).

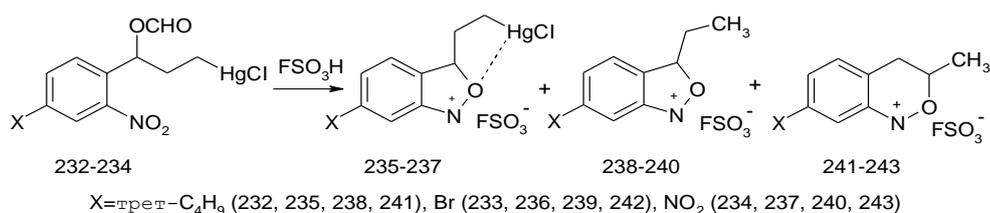
С тем, чтобы получить ответ на поставленные вопросы, очевидно, необходимо было выяснить, имеет ли процесс образования

металлоорганических ионов типа (230), общий характер, влияет ли природа заместителя в ароматическом ядре на ход циклизации и всегда ли эти процессы сопровождаются формированием неметаллированных ионов.

В связи с этим авторы [43, 190-192] изучили превращения 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанов (232-234) во фторсульфоновой кислоте и провели сравнение их поведения с поведением соединения (231).

Было установлено, что при смешении нитрофенил хлормеркур-формиатов (232-234) с охлажденной до -20°C . фторсульфоновой кислотой, так же как и в случае 1-(2-нитрофенил)-1-формилгидрокси-3-хлормеркур-пропана (231) [43], образуются прозрачные растворы, не изменяющиеся заметно при повышении температуры до комнатной, по крайней мере в течение первых 3-4 часов. Спектры ПМР, записанные для каждого из растворов сразу же после их приготовления, содержали сигналы протонов, отвечающих в каждом случае соединениям трех типов: ионам 3-(β -хлор-меркурэтил) -N- оксо-2,1- бензизоксазолиния (235-237) 3-этил-N-оксо-2, 1-бензизоксазолиния(238-240) и 3- метил-N-оксо-2,1 -бензоксазиния (241-243).

Схема 58



Отнесение сигналов протонов, принадлежащих соответствующим неметаллированным соединениям (238-243), не вызывало затруднений, поскольку они были ранее получены из соответствующих 2-нитрофенил-циклопропанов при взаимодействии последних с фторсульфоновой кислотой и строение их строго доказано методами ЯМР ^1H и ^{13}C [187].

Характерными сигналами в спектрах ЯМР ^1H смесей образовавшихся ионов, позволившими отнести их к шестизвенным (241-243) были сигналы в виде дублетов в области 1.87-1.98 м. д. (CH_3 группы), мультиплетов в

области 3.59-3.85 м.д. (диастереотопные протоны CH_2 - группы), а также сигналы в виде сложных мультиплетов 6.72-7.05 м. д., которые соответствовали протонам, находящимся при асимметрических атомах углерода и связанных с атомом кислорода нитрогруппы [197-198].

Кроме выводов о строении циклических ионов, образовавшихся сразу же после смешения металлоорганических соединений (232-234) со фторсульфоновой кислотой, анализ данных спектров ПМР указывает на то, что природа заместителя, расположенного в ароматическом ядре в пара-положении по отношению к развеваяющемуся карбениевому иону бензильного типа, влияет на соотношение формирующихся в каждом случае циклических ионов [111-112].

Причем влияние заместителей настолько значительно, чтобы в случае, например, 1-(4-трет-бутил-2- нитрофенил)3-хлормеркур-1-формилгидрокси-пропана (225) сразу же после растворения его во фторсульфоновой кислоте больше образуется неметаллированных ионов, чем металлизированные (235), тогда как из 1-(2,4-динитрофенил)-3-хлормеркур-1- формилгидрокси-пропанов (236) в аналогичных условиях образуется практически только металлизированные циклический ион.

Полученные результаты показывают, что во-первых, образование металлизированные циклических ионов типа (235-237) из 1-(2-нитроарил)-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанов под действием сильных кислот носит общий характер и, во- вторых, что во всех случаях параллельно осуществляются процессы протодемеркурирования и формирования неметаллизированных циклических ионов, степень осуществления которых зависит от природы заместителей, расположенных в ароматическом ядре в пара - положении к алкильной цепи исходных субстратов.

На основании полученных результатов можно также сделать вывод о том, что протодемеркурирования происходит не путем непосредственной реакции металлизированные циклических ионов (235-237), с кислотой, а на более ранней стадии превращения. Это обосновывается следующим.

Во-первых, если бы протодемеркурирования подвергались непосредственно ионы (235-237) то заместители, находящиеся в ароматическом ядре, не должны были бы оказывать заметного влияния на процесс демеаллированных и соотношения образовавшихся в каждом случае металлированных и неметаллированных ионов должны были бы иметь близкие значения, при этом количества пятизвенных циклических ионов (238-240) должны были бы преобладать [187]. Во-вторых, шестизвенные циклические ионы (241-243) не могли образоваться путем протодемеркурирования из ионов 3-хлормеркуриметил-N-оксо-2,1-бензоксазиния, поскольку их возникновение непосредственно из соединений (232-234) невозможно.

Выводы по первой главы

1. Для меркурирования алкил циклопропанов характерна очень высокая степень региоселективности, отвечающая присоединению по правилу Марковникова. Реакционная способность циклопропанового кольца сильно меняется в зависимости от природы находящихся в нем заместителей: электронодонорные заместители, связанные непосредственно с циклом, повышают реакционную способность циклопропанового кольца по отношению к ацетату ртути, а электроноакцепторные понижают эту способность.

2. Результаты, обсужденные в настоящем разделе, показывают, что реакционная способность циклопропанового кольца в арилциклопропанов зависит не только от природы ароматическая заместителя, но и от «эффективной электрофилности» соли ртути (II). Последняя регулируется либо природой уже имеющегося в ртутной соли кислотного остатка (CH_3COO^- , CF_3COO^- , NO_3^-), либо возникновением в условиях реакции ртутных солей нового остатка, за счет обменных реакция с участием растворителя. Снижение степени сольватации ртутьсодержащего

электрофила растворителем (муравьиная кислота) также способствует успешному ходу реакции.

3. Таким образом, взаимодействие о-нитрофенилциклопропанов с меркурацетатом в муравьиной кислоте протекает на двух направлениях: основное направление – это сопряженное меркурирование, в котором гомомеркуриниевый ион атакуется нуклеофилом среды (муравьиной кислотой) и минорное направление, в котором тот же гомомеркуриниевый ион способен стабилизироваться с участием внутреннего нуклеофила-нитрогруппы. Образовавшийся в результате этого циклический ион и является предшественником побочных продуктов нитрозоацилбензолов и соединений, образующихся в результате модификации последних под действием кислот.

4. Реакционная способность циклопропанового кольца в фенилциклопропанах может регулироваться природой заместителей, находящихся в ароматическом кольце или непосредственно связанных с малым циклом.

5. Исследование меркурирования дифенилциклопропанов показало, что малый цикл в них менее реакционноспособен, чем в моноарилциклопропанах. В отличие от 1-алкил-2-арилциклопропанов меркурирование цис-(97) и транс-1,2-дифенилциклопропанов (79) в идентичных условиях протекает с образованием различных продуктов присоединения: в первом случае аддукты отвечают разрыву C₁-C₂-связи (86, 87), а во втором C₁ - C₃- связи (71, 80) малого цикла.

6. Изучением поведения различных фенилциклопропанов в реакции меркурирования было найдено, что такая реакция является новым препротивным методом получения ранее неизвестных γ-меркурированных спиртов и их эфиров.

7. В случае цис и транс-1-хлор-2-фенилциклопропанов при взаимодействии с ацетатом ртути параллельно реализуются два процесса: один инициируется разрывом связей C - C малого цикла, другой – гетеролизом связи C - галоген.

8. Данные хлормеркурпроизводные, легко образующиеся при меркурирования арилциклопропанов, могут быть использованы в органическом синтезе для получения соединений, которые весьма сложно синтезировать другими методами. Особый интерес представляет превращение хлор-меркурформилгидроксипропанов, поскольку из них могут быть синтезированы арилированные 3-галогенпропанола, которые нельзя получить оксимеркурирования соответствующих арилциклопропанов с последующим галогендемеркурирование (речь идет о веществах, полученных из арилциклопропанов с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре).

9. Показано, что фенилциклопропаны, содержащие в ароматическом ядре сильные электроноакцепторные заместители (о-нитрофенилциклопропаны), способны претерпевать внутримолекулярным превращениям и перегруппировкам, что свидетельствуют о широких перспективах реакций такого типа в синтезе труднодоступных гетероциклических соединений или полифункционализированных ароматических производных на основе арилированных циклопропанов.

10. Найдено, что под действием кислот в соответствующие им нитрозоацилбензолов способны превращаться 2-нитрозамещенные бензиловых спирты их нитраты, ацетаты или простые эфиры.

11. Хлормеркурпроизводные, легко образующиеся при меркурирования арилциклопропанов, могут быть использованы в органическом синтезе для получения полифункциональных соединений, которые весьма сложно синтезировать другими методами. Особый интерес представляет превращение хлор-меркурформилгидроксипропанов, поскольку из них могут быть синтезированы арилированные 3-галогенпропанола, которые нельзя получить другим способом.

12. Показано, что из соответствующих 2-циклопропиланилинов и 2-циклопропилметиланилинов можно синтезировать N-тиоацил-2-циклопропил- и N-тиоацил-2-циклопропилметиланилинов которые в силу

специфического поведения фенилциклопропанов и бензилциклопропанов, могут быть дополнительно функционализированных по ароматическому ядру, можно предположить, что данная перегруппировка найдет применение, как метод синтеза трудно доступных 2-замещенных 4Н-3,1-бензотиазинов и 4Н-3,1-бензотиазепинов.

13. Получение циклических ионов из 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте показывают, что во-первых, образование металлизированных циклических ионов из 1-(2-нитроарил)-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанов под действием сильных кислот носит общий характер и, во-вторых, что во всех случаях параллельно осуществляются процессы протодемеркурирования и формирования неметаллизированных циклических ионов, степень осуществления которых зависит от природы заместителей, расположенных в ароматическом ядре в пара положении к алкильной цепи исходных субстратов.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за чистотой исходных соединений и индивидуальностью выделенных продуктов реакций проводился методом ГЖХ, а также хроматографированием на пластинках с незакрепленным тонким слоем окиси алюминия (111 ст. активности) и на пластинках Silufol- 254. ГЖХ-анализ (кроме ртутьорганических соединений) проводился на приборе "Цвет-104" и "ЛХМ-8МД", длина колонки 3 м, диаметр 4 мм неподвижная фаза 5% силоксановый эластомер 8Е-30, на хроматоне М-АW-DMCS, газ-носитель-гелий. Скорость подачи газа и температура анализа варьировались в зависимости от природы анализируемых соединений.

Спектры ПМР полученных в работе соединений сняты на приборах Varian N-60", "Briker AM-360", Varian XL-400" с рабочими частотами 60,360 и 400 МГц, соответственно, стандарт (внутренний или внешний)- ГМДС и ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C получены на приборе " Varian FT-80А" с рабочей частотой 20 МГц. Спектры ИК измеряли на приборах UR -20 и ИЛС- 22 в вазелиновом масле или в пленке. Разделение смесей ртути органических соединений и очистку последних проводили с использованием водной кремневой кислоты. Элюенты: хлористый метилен, хлороформ или четыреххлористый углерод.

II.1. Синтез исходных соединений

II.1.1. Синтез 1- замещенные-2-фенилциклопропаны

1- Замещенные-2-фенилциклопропаны получали каталитическим разложением соответствующих пиразолинов по методике [174-175]

Стандартная методика. а. К 200 мл. этилового спирта при перемешивании добавляли 1 моль α , β -непредельного кетона. В полученную смесь постепенно при энергично работающей мешалке добавляли из капельной воронки смесь 80 мл 85%-го гидразингидрата и 80 мл спирта, реакционную смесь нагревали до кипения, перемешивали 4 часа и оставляли

на ночь. Затем обратный холодильник заменяли на нисходящий и отгоняли избыток гидразингидрата и спирта до помутнения реакционной смеси, после чего отгоняли воду под вакуумом на водоструйном насосе до тех пор, пока реакционная смесь не становилась прозрачной. Полученные пиразолинов подвергали далее каталитическому разложению.

б. В колбе Вюрца, снабженной термометром и нисходящим холодильником, осторожно нагревали смесь 0.5 моль соответствующего пиразолина и 3 г КОН, до начала разложения и затем, отставив горелку, давали завершиться бурной реакции. Реакционную колбу охлаждали и образовавшийся циклопропан экстрагировали бензолом. Бензольный раствор сушили K_2CO_3 , отгоняли растворитель, остаток перегоняли в вакууме. Выходы, константы и литературные данные 1-замещенных-2-фенилциклопропанов представлены в табл. 9, спектры ЯМР приведены в табл.1 и 2 (стр. 49-50).

II.1.2. Синтез о-нитрофенилциклопропанов из соответствующих углеводов.

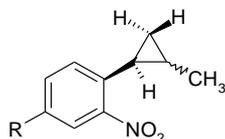
Стандартная методика. К 50 мл. перегнанного уксусного ангидрида, охлажденного до $-60^{\circ}C$, при перемешивании добавляли по каплям 21г. азотной кислоты (б 1.5). В полученную нитрующую смесь, поддержания первоначальную температуру, вводили раствор 0.1 моль соответствующего углеводорода в 20 мл уксусного ангидрида, реакционную смесь перемешивали еще 2 часа и выливали ее в 400 мл горячей ($90^{\circ}C$) воды. Выпавшее после охлаждения масло или кристаллы отделяли, а водный слой экстрагировали эфиром (3x50 мл). Эфирные вытяжки объединяли с маслянистым слоя или кристаллами, промывали водой и сушили прокаленным сульфатом магния. Эфир упаривали, а остаток перегоняли в вакууме или перекристаллизовывали из этанола.

Таблица 1.

Замещенные-2-фенилциклопропаны полученным разложением соответствующих пиразолинов (1-8) и последующим нитрованием (9-10)

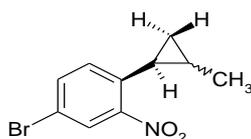
Соединение	R	R	Выход, %	t.кип., °C (мм) / (лит. данные)	лит. данные	лит. данные
1	H	цис-CH ₃	26	44(2) / 65(16)	1.5150	181
2	H	транс- CH ₃	62	86(12) / 65(16)	1.5230	169
3	H	цис-C ₂ H ₅	30	53(2)	1.5100	
4	H	транс- C ₂ H ₅	61	210(745)	1.5170	
5	CH ₃	цис-C ₂ H ₅	29	73(2)	1.5075	
6	CH ₃	транс- C ₂ H ₅	61	225(745)	1.5145	
7	CH ₃ O	цис-CH ₃	27	127(18)	1.5230	
8	CH ₃ O	транс- CH ₃	61	130(18)	1.5293	
9	H	CH ₃				
10	Br	CH ₃				

1-метил-2-(2-нитрофенил) циклопропан (9) (смесь стереоизомеров)



Получали нитрованием по стандартной методике 1-метил-2-фенилциклопропана, выход 73%, т. кип. 128-129 °C (10мм), $n_D^{20} = 1.5476$. Спектр ЯМР ¹³C, м. д.: 17.11 C¹⁰, 15.58 C⁸, 18.73 C⁹, 20.66 C⁷, 123.78 C³, 125.98 C⁴, 127.62 C⁶, 132.32C⁵, 37.82C¹, 150.29 C². Литературные данные [199] т. кип. 132°C (12мм), $n_D^{20} = 1.5474$.

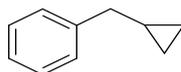
**1-Метил-2-(4-бром-2-нитрофенил)циклопропана (10)
(смесь цис- и транс изомеров)**



Синтезировали нитрованием по стандартной методике 1-(4-бромфенил)-2-метилциклопропана, выход 86%, т. кип. 151-152 °C (6мм), $n_D^{20} = 1.5778$.

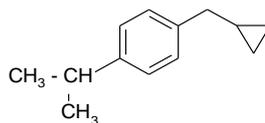
Спектр ПМР 5,м.д: 0.72-1.23 м (3H), 1.28 ⁸C(3H,), 1.76-2.18 м (1H),7.00д(1H), 7.58 дд (1H), 7.94 д (1H) (1_{5,6} =9Гц, 1_{3,5} = 2Гц). Спектр ЯМР ¹³C, 5,м.д.: 15.88 C⁸, 17.52 C¹⁰,18.83 C⁹, 20.57 C⁷, 118.83 C⁴, 126.85 C³, 129.37 C⁶, 135.48 C⁵, 137.18 C¹, 151.19 C². Найдено, %: С 47.10, Н 3.96, C₁₀H₁₀BrNO₂ Вычислено, %: С 46.90, Н 3.94.

Бензилциклопропан(59)



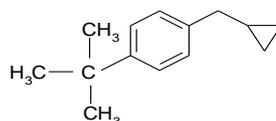
Получали по методике (В). Выход 17,1 г (76%), т. кип. 68-69°C (10 мм.рт.ст.), n_D^{20} =1.5288. Литературные данные [200]: температура кипения. 61-62°C (5 мм.рт.ст.), n_D^{20} =1.5285.

4-Изопропилбензилциклопропан (60).



Получали подобным образом из 1,1 дихлор-2-(4-изопропилбензил)-циклопропана (15), выход 74%, т. кип. 142-143⁰С (50 мм рт.ст.), n_D^{20} =1.5120. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 0.12 м (2H), 0.39 м (2H), 0.86 м (1H, протоны циклопропана), 1.18 д (6H, 2CH₃), 2.42 д (2H, -CH₂-Ph, 4.8), 2.77 сп [1H, CH(Me)₂], 7.11 д (2H, ArH, 8.0) и 7.16 д (2H, ArH, 8.0). Найдено, %: С 89.28; Н 10.22. C₁₃H₁₈. Вычислено, %: С 89.59; Н 10.41.

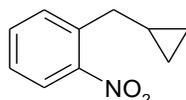
4-трет-Бутилбензилциклопропан (61).



Получали подобным образом из 2-(4-трет-бутилбензил)- 1,1-дихлорциклопропана (16), выход 64%, т. кип. 99-101⁰С (10 мм рт.ст.), n_D^{20} =1.5087. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 0.22 м (2H), 0.54 м (2H), 1.01 м (1H – протоны циклопропана), 1.29 с [9H, (Me)₃C], 2.53 д (2H, 5.4- CH₂-Ph), 7.23 д (2H – ArH, 8.4) и 7.32 д (2H, – ArH, 8.4). Найдено, %: С 89.98; Н 10.42. C₁₄H₂₀. Вычислено, %: С 89.30; Н 10.70.

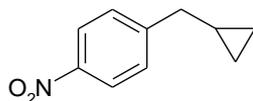
Нитрование бензилциклопропана(59). Реакцию проводили по методике (Г) из 21.3 г (0.15 моль) бензилциклопропана (19). После упаривания растворителя получали 20.67 г (72%) смеси о- и п-изомеров. Температура кипения 103-104°C. По данным спектра ПМР соотношение продуктов нитрования составило~1:1. Для идентификации нитро соединений разделяли реакцию смесь хроматографированием на колонке, носитель "Silpearl", элюент – гексан.

Получали: 10,41 г (49%) **о-нитробензилциклопропана (62)**



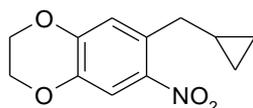
Т. кип. 103-104°C (1 мм.рт.ст.), $n_D^{20}=1.5451$. Литературные данные [147]: т. кип. 103-104°C (1 мм.рт.ст.), $n_D^{20}=1.5452$; 10,54г. (51%)

п-нитробензилциклопропана(63)



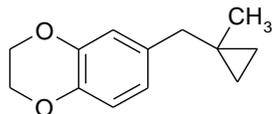
Т. кип. 108-110°C (1 мм. рт. ст.), $n_D^{20}=1.5451$. Литературные данные [147]: т. кип. 103-104°C (1 мм. Рт.ст.), $n_D^{20} = 1.5452$.

2-нитро-4,5- этилендиоксибензилциклопропан (85).



Температура плавления 87-88°C (спирт) [175] синтезировали нитрованием соответствующих бензилциклопропанов, как описано в [147].

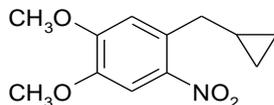
6-Циклопропилметил-1,4-бензодиоксан (62)



Получали подобным образом из 25.9 г (0.1моль) 2-(4,5-этилендиоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (18) получали 11.8 г (62%) соединения, т. кип. 144-146°C (14 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.5503$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.14 м (2H), 0.48 м (2H), 0.92 м (1H) – протоны циклопропанового

кольца, 2.41 д (2H, CH₂Ar, J 10.2 Гц), 4.18 с (4H, OCH₂CH₂O), 6.61 м (3H, аром.). Найдено, %: С 75.70, 75.72; Н 7.16, 7.38. С₁₂Н₁₄О₂. Вычислено, %: С 75.57; Н 7.42.

4,5-Диметокси-2-нитробензилциклопропан (95)



Температура плавления 75-76°C (спирт) [175] получали по описанным методикам.

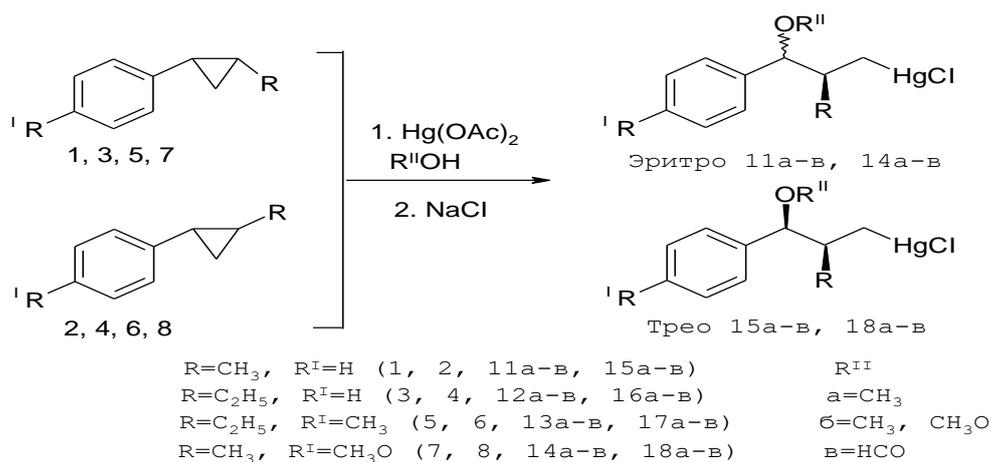
II.2. Взаимодействие фенилциклопропанов с солями ртути

II.2.1. Меркурирование 1-алкил-2-арилциклопропанов

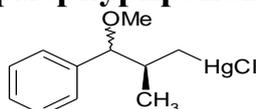
Стандартная методика. Смесь циклопропана (10 ммоль) и соли ртути (II) (12 ммоль) перемешивали в 100 мл растворителя (время реакции и отдельные особенности для каждого случая (см. с. 52 табл. 3 и 4). реакционную массу выливали в воду, экстрагировали хлороформом, хлороформную вытяжку обрабатывали несколько раз насыщенным раствором NaCl, сушили CaCl₂, и упарив растворитель дробным хроматографированием на колонке с водной кремневой кислотой, выделяли исходные циклопропаны (элюент гексан) и ртутьорганические соединения (элюент CCl₄-CHCl₃ 3:1).

Выходы продуктов реакции и вернувшихся исходных соединений приведены в табл.3,4 (стр. 52). ниже приводятся физико-химические характеристики и данные элементного анализа полученных из 1-алкил-2-арилциклопропанов (1-8) аддуктов (9а, 9в-16а-в).

а. цис- и транс -1-Метил-2-фенилциклопропаны (1) и (2). Из 1.32 г углеводорода (1) или (2) по стандартной методике были получены следующие ртутьорганические соединения:

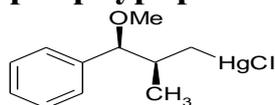


Эритро-2-Метил-1-метокси-1-фенил-3-хлормеркурпропан (11а)



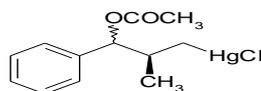
Температура плавления 62°C (из гексан). ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1100 (C-O). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 33.47. Н 3.65. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClHgO}$. Вычислено %: С 33.18, Н 3.77

Трео- 2- Метил-1-метокси-1-фенил-3-хлормеркурпропан (15а)



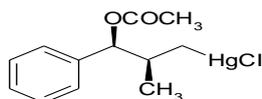
Масло. ИК- спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1100(C-O-C). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 33.32, Н3.65. $\text{C}_{11}\text{H}_{15} \text{ClHgO}$. Вычислено %: С 33.18, Н 3.77.

эритро -2- Метил -1- фенил -3- хлормеркур-пропилацетат (11 б)



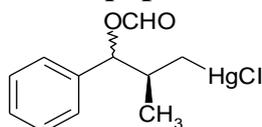
Масло. ИК спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1735 (C=O), 1230 (C-O-C). Спектр ПМР (см. табл. 7, спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8). Найдено %: С 33.85, Н 3.47. $\text{C}_{12}\text{H}_{15} \text{ClHgO}_2$. Вычислено %: С 33.80, Н 3.51.

**трео-2-метил-1-фенил-3-хлормеркур-
пропилацетат (15 б)**



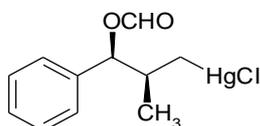
Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1735 (C=O), 1230 (C-O-C). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 33.72, Н 3.57. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClHgO}_2$. Вычислено%: С 33.80, Н 3.51.

**Эритро-2-метил-1-фенил-3-хлормеркур-
пропил формиат (11 в)**



Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1730 (C=O), 1230 (C-O-C). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 31.97, Н 3.19. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClHgO}_2$. Вычислено %: С 32.03, Н 3.15.

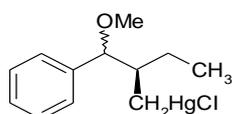
Трео-2-метил-1-фенил-3-хлормеркурпропилформиат(15в)



Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1730 (C=O), 1230 (C-O-C). Спектр ПМР (см. приложение, табл.2). Найдено %: С 31.89, Н 3.27. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClHgO}_2$. Вычислено %: С 32.03, Н 3.15.

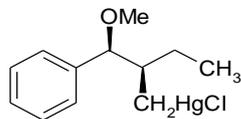
б. цис - и транс- 1-Этил - 2- фенил циклопропаны (3) и (4). Из 1.46 углеводов (3) или (4) по описанной выше методике были получены следующие ртутьорганические соединения:

эритро-1-Метокси-1-фенил-2-хлормеркурметилбутан (12а)



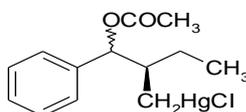
Температура плавления 68°C (из спирта.) ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1100 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 34.71, Н 3.93. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClHgO}$. Вычислено %: С 34.95, Н 4.12.

трео-1 -Метокси-1 -фенил-2-хлормеркурметилбутан (16 а)



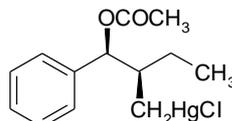
Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1100 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 34.05, Н 4.03. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClHgO}$. Вычислено %: С 34.95, Н 4.12.

эритро-1-фенил-2-хлормеркурметилбутилацетат (12 б)



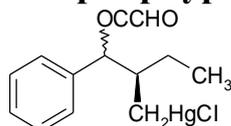
Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1225 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 34.98, Н 3.86. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClHgO}_2$. Вычислено %: С 35.45, Н 3.86.

трео-1-фенил-2-хлормеркурметилбутилацетат (16 б)



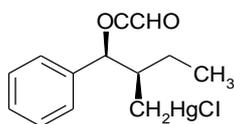
Температура плавления 98°C (из спирта). ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1225 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 35.21, Н 3.89. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClHgO}_2$. Вычислено %: С 35.45, Н 3.86.

эритро-1 -Фенил-2-хлормеркурметилбутилформиат(12 в)



Масло, ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1235($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 33.78, Н 3.54. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClHgO}_2$. Вычислено %: С 33.80, Н 3.52.

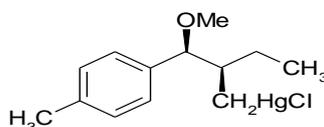
трео-1-Фенил-2-хлормеркурметилбутилформиат(16 в)



Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1230 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 33.75, Н 3.52. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClHgO}_2$. Вычислено %: С 33.80, Н 3.52.

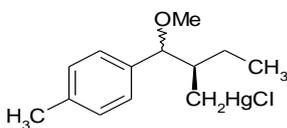
в. цис- и транс -1-Этил-2- (п-толил)- циклопропаны (5) и (6). Из бг углеводов (5) или (6) получали по стандартной методике следующие ртутьорганические соединения.

эритро-1-Метокси-1-(п-толил)-3-хлормеркурметилбутан (13а)



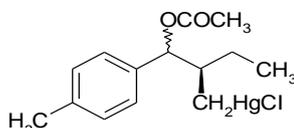
Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1100 ($\text{C}-\text{O}$). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 36.77, Н 4.57. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClHgO}$. Вычислено %: С 36.62, Н 4.44.

трео-1 -Метокси-1 -(п-толил)-3-хлормеркурметилбутан (17а)



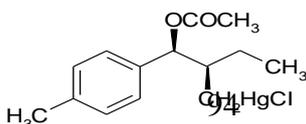
Масло ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1100 ($\text{C}-\text{O}$). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 36.66, Н 4.39. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClHgO}$. Вычислено %: С 36.62, Н 4.44.

эритро-1 -(п-Толил)-2-хлормеркурметилбутилацетат (13 б)



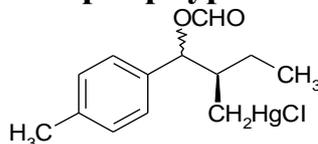
Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1713 ($\text{C}=\text{O}$), 1225 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 36.72, Н 4.00. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ClHgO}_2$. Вычислено %: С 37.00, Н 4.18.

трео-1 -(п-Толил)-2-хлормеркурметилбутилацетат (17 б)



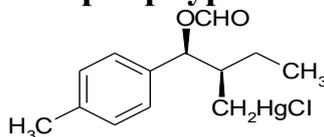
Температура плавления 125⁰С (из спирта). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1730 (C=O), 1225 (C-O-C). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ¹³С см. табл. 8. Найдено %: С 36.69, Н 4.18. C₁₄H₁₉ClHgO₂. Вычислено %: С 37.00, Н 4.18.

эритро-1-(п-Толил)-2-хлормеркурметилбутилформиат (13 в)



Масло. Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ¹³С см. табл. 8. Найдено %: С 35.40, Н 3.92. C₁₃H₁₇ClHgO₂. Вычислено %: С 35.45, Н 3.86.

трео-1-(п-Толил)-2-хлормеркурметилбутилформиат(17 в)

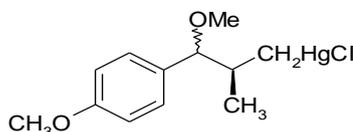


Масло. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1735 (C=O), 1225 (C-O-C). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ¹³С см. табл. 8. Найдено %: С 35.52, Н 3.86. C₁₃H₁₇ClHgO₂. Вычислено %: С 35.45, Н 3.86.

г. цис - и транс-1-Метил-2-(4- метоксифенил) циклопропаны (7, 8).

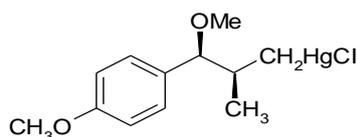
Из 1.62 г циклопропанов (7) или (8), как описано выше, были получены следующие ртутьорганические соединения:

эритро-1-метокси-1-(4-метоксифенил)-2-метил-3-хлормеркурпропан(14а)



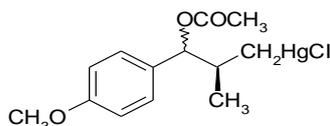
Температура плавления 87⁰С (из спирта). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1100 (C-O). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ¹³С см. табл. 8. Найдено %: С 36.69, Н 4.12. C₁₂H₁₅ClHgO₂. Вычислено %: С 33.64, Н 4.00.

а) трео-1-метокси-1-(4-метоксифенил)-2-метил-3-хлормеркурпропан (18)



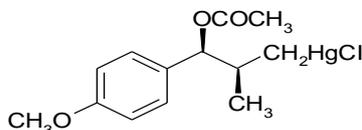
Температура плавления 108°C (из спирта). ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1100 (C-O). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 33.74, Н 3.97. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClHgO}_2$. Вычислено %: С 33.64, Н 4.00.

**эритро-2-метил-1-(4-метоксифенил)-
3-хлормеркурпропилацетат (14 б)**



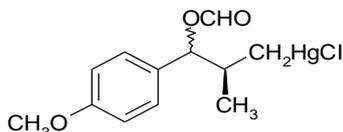
Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1725 (C=O), 1230 (C-O-C). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 34.54, Н 3.81. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClHgO}_3$. Вычислено %: С 34.23, Н 3.73.

**трео-2-метил-1-(4-метоксифенил)-3-хлор-
меркурпропилацетат (18 б)**



Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1725 (C=O), 1230 (C-O-C). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 34.47, Н 3.49. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClHgO}_3$. Вычислено %: С 34.23, Н 3.73.

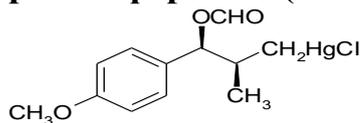
**эритро-2-метил-1-(4-метоксифенил)-
3-хлормеркурпропилформиат (14 в)**



Масло. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1730 (C=O), 1230 (C-O-C). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ^{13}C см. табл. 8. Найдено %: С 32.70, Н 3.23. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClHgO}_3$. Вычислено %: С 32.57, Н 3.39.

трео-2-метил-1-(4-метоксифенил)-3-хлормеркур-

пропил формиат (18 в)



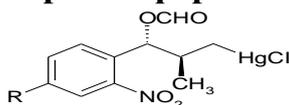
Масло. ИК-спектр (ν, cm^{-1}): 1730 (C=O), 1230 (C-O-C). Спектр ПМР см. табл. 7. спектр ЯМР ¹³C см. табл. 8. Найдено %: С 32.24, Н 3.44. С₁₂Н₁₅СlHgO₃. Вычислено %: С 32.57, Н 3.39.

II.2.2. Сольвомеркурирования нитрофенилциклопропанов (общая методика).

К взвеси 3.8 г (0.012 моль) ацетата ртути (II) в 100 мл муравьиной кислоты порциями добавляли 0.01 моль нитрофенилциклопропана 9 или 10, перемешивали реакционную смесь 2 ч при 20⁰С, выливали в 600 мл насыщенного раствора NaCl, продукты реакции экстрагировали СНCl₃ (3 x 100 мл), сушили экстракты MgSO₄ и, отогнав растворитель, остаток хроматографировали на колонке с водной кремневой кислотой (элюент – СCl₄).

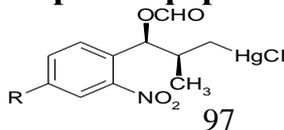
Из 2-метил-1-(2-нитрофенил)циклопропана (9) получали:

эритро-2 метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур
пропилформиат (23а).



Выход 33%, т. пл. 127⁰С (СCl₄). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.08 д (3H, CH₃, J 6.6 Гц), 1.74-1.86 м (2H, CH₂HgCl), 2.75-2.80 м (1H, CH-CH₃), 6.30 д (1H, CH-OCHO), 7.50 д (1H_{аром.}, J_o 7.6 Гц), 7.54 т (1H_{аром.}, J_o 7.6 Гц), 7.69 т (1H_{аром.}, J_o 8.1 Гц), 7.90 с (1H, OCH=O), 8.01 д (1H_{аром.}, J_o 8.1 Гц). ИК-спектр, (ν, cm^{-1}): 1735 (C=O), 1225 (C-O-C). Найдено, %: С 28.65, 28.71; Н 2.70, 2.77; Hg 42.99, 43.14. С₁₁Н₁₂СlHgNO₄. Вычислено, % : С 28.83; Н 2.64; Hg 43.77.

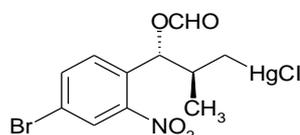
трео-2-Метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-
пропилформиат (23б).



Выход 31%, вязкое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.16 д (3H, CH_3 , J 6.6 Гц), 1.98-2.10 м (2H, CH_2HgCl), 2.75-2.80 м (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.28 д (1H, $\text{CH}-\text{OCHO}$), 7.51 д (1H_{аром.}, J_o 7.6 Гц), 7.55 т (1H_{аром.}, J_o 7.6 Гц), 7.65 т (1H_{аром.}, J_o 8.2 Гц), 8.02 д (1H_{аром.}, J_o 8.2 Гц). 8.12 с (1H, $\text{OCH}=\text{O}$). ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 1745 ($\text{C}=\text{O}$), 1235 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Найдено, %: С 28.45, 28.61; Н 2.69, 2.78; Hg 43.16, 43.91. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClHgNO}_4$. Вычислено, % : С 28.83; Н 2.64; Hg 43.77.

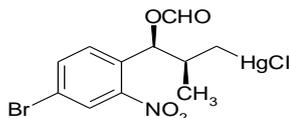
Из 2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)циклопропана (10) получали:

**эритро-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)-
3-хлормеркурпропилформиат (24а)**



Выход 31%, т. пл. 154°C (CCl_4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.28 д (3H, CH_3 , J 6.4 Гц), 1.80-1.92 м (2H, CH_2HgCl), 2.76-2.80 м (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.32 д (1H, $\text{CH}-\text{OCHO}$), 7.70 д (1H_{аром.}, J_o 7.8 Гц), 7.95 с (1H, $\text{OCH}=\text{O}$), 8.12 д.д (1H_{аром.}, J_o 7.8, J_m 1.2 Гц), 8.18 д (1H_{аром.}, J_m 1.2 Гц). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1225 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Найдено, %: С 24.41, 24.58; Н 1.99, 2.10; Hg 37.51, 37.88. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrClHgNO}_4$. Вычислено, % : С 24.59; Н 2.06; Hg 37.34.

**трео-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-хлормеркур-
пропилформиат (24б).**

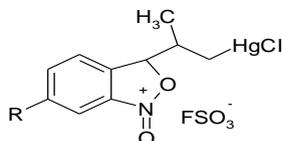


Выход 29%, вязкое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.35 д (3H, CH_3 , J 6.4 Гц), 2.15-2.25 м (2H, CH_2HgCl), 2.70-2.79 м (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.28 д (1H, $\text{CH}-\text{OCHO}$), 7.72 д (1H_{аром.}, J_o 7.6 Гц), 8.02 д.д (1H_{аром.}, J_o 7.6, J_m 1.2 Гц), 8.15 с (1H, $\text{OCH}=\text{O}$), 8.21 д (1H_{аром.}, J_m 1.2 Гц). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1725 ($\text{C}=\text{O}$), 1220 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Найдено, %: С 24.32, 24.46; Н 1.89, 1.97; Hg 37.47, 37.75. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrClHgNO}_4$. Вычислено, % : С 24.59; Н 2.06; Hg 37.34.

II. 2.3. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов

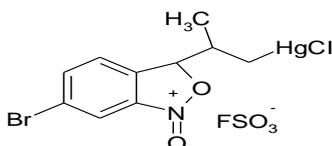
N-Оксо-3-(1-хлормеркурпропан-2-ил-бенз[2,1]изоксазолини

фторсульфонат (27).



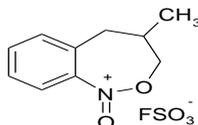
Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.08 д (3H, CH_3 , $J = 6.6$ Гц), 2.54 м (2H, CH_2HgCl), 3.29 м (1H, $\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$), 6.75 м (1H, $\text{CH}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$), 8.15 д (1H_{аром.}, $J_o = 8.0$ Гц), 8.18 т (1H_{аром.}, $J_o = 8.1$ Гц), 8.42 т (1H_{аром.}, $J_o = 8.0$ Гц), 8.45 д (1H_{аром.}, $J_o = 8.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 18.21 (CH_3), 21.12 (CH_2HgCl), 38.54 ($-\text{CH}-\text{CH}_3$), 103.51 ($-\text{CH}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$), 126.23, 147.37, 134.98, 123.35, 137.45, 153.97, Ar.

6-Бром-N-оксо-3-(1-хлормеркурпропан-2-ил)-бенз[2,1]-изоксазолиний фторсульфонат (28).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.10 д (3H, CH_3 , $J = 6.8$ Гц), 2.52 м (2H, CH_2HgCl), 3.21 м (1H, $\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$), 6.77 м (1H, $\text{CH}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$), 8.07 д (1H_{аром.}, $J_o = 8.0$ Гц), 8.58 д. д (1H_{аром.}, $J_o = 8.0$, $J_m = 1.3$ Гц), 8.67 д (1H_{аром.}, $J_m = 1.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.97 (CH_3), 22.07 (CH_2HgCl), 38.62 ($-\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$), 103.70 ($-\text{CH}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$), 127.24, 149.27, 127.74, 126.18, 139.53, 152.79, Ar.

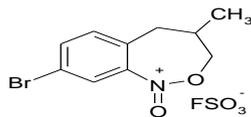
N-Оксо-4-метил-[2,1]-бензоксазепиний фторсульфонат (29).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.48 д (3H, CH_3 , $J = 6.5$ Гц), 2.35 м (2H, CH_2Ar), 3.10 м (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.62 м (2H, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{O}$), 8.17 д (1H_{аром.}, $J_o = 8.1$ Гц), 8.20 т (1H_{аром.}, $J_o = 8.2$ Гц), 8.48 т (1H_{аром.}, $J_o = 8.2$ Гц), 8.53 д (1H_{аром.}, $J_o = 8.2$ Гц).

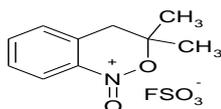
8-Бром-N-оксо-4-метил-[2,1]-бензоксазепиний

фторсульфонат (30).



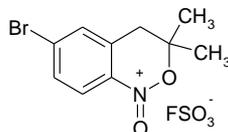
Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18 д (3H, CH_3 , $J=6.7$ Гц), 2.37 м (2H, CH_2Ar), 3.15 м (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.61 м (2H, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{O}$), 8.12 д (1H_{аром.}, $J_o=8.1$ Гц), 8.62 д.д (1H_{аром.}, $J_o=8.1$, $J_m=1.4$ Гц), 8.69 д (1H_{аром.}, $J_m=1.4$ Гц).

3,4-Дигидро-N-оксо-3,3-диметил-[2,1]-бензоксазиний фторсульфонат (31).



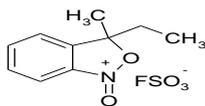
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.88 с (6H, 2CH_3), 3.72 с (2H, CH_2Ar), 7.74 д (1H_{аром.}, $J_o=8.0$ Гц), 7.83 т (1H_{аром.}, $J_o=8.0$ Гц), 8.22 т (1H_{аром.}, $J_o=8.2$ Гц), 8.29 д (1H_{аром.}, $J=8.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.76 (CH_3), 34.77 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 109.83 ($-\text{CH}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$), 131.05, 146.09, 130.37, 127.97, 139.34, 138.50, Ar.

3,4-Дигидро-N-оксо-7-бром-3,3-диметил-[2,1]-бензоксазиний фторсульфонат (32).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.97 с (6H, 2CH_3), 3.78 с (2H, CH_2Ar , 7.71 д (1H_{аром.}, $J_o=8.1$ Гц),), 8.39 д.д (1H_{аром.}, $J_o=8.0$, $J_m=1.5$ Гц), =8.52 д (1H_{аром.}, $J_m=1.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.02 (CH_3), 34.53 (CH_2Ar), 111.89 ($-\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$), 132.28, 148.44, 124.50, 130.44, 140.53, 137.58, Ar.

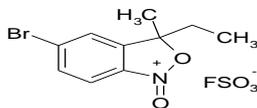
N-Оксо-3-метил-3-этилбенз[2,1]изоксазолиний фторсульфонат 3).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.02 т (3H, CH_2CH_3), 2.12 с (3H, CH_3), 2.51 кв (2H, CH_2CH_3), 8.08 д (1H_{аром.}, $J_o=8.1$ Гц), 8.18 т (1H_{аром.}, $J_o=8.3$ Гц), 8.38 т (1H_{аром.}, $J_o=8.3$ Гц), 8.46 д (1H_{аром.}, $J_o=8.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 7.50

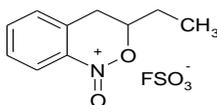
(CH₂CH₃), 21.58 (CH₃), 31.64 (CH₂CH₃), 110.42 (C-O-N=O), 155.08, 136.86, 124.02, 134.27, 146.64, 124.51, Ar.

**N-Оксо-6-бром-3-метил-3-этилбенз[2,1]изоксазолиний
фторсульфонат (34).**



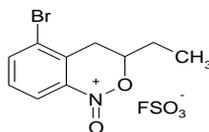
Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.10 т (3H, CH₂CH₃), 2.18 с (3H, CH₃), 2.57 м (2H, CH₂CH₃), 7.97 д (1H_{аром.}, J_o = 8.1 Гц), 8.59 д.д (1H_{аром.}, J_o = 8.0, J_м 1.6 Гц), 8.62 д (1H_{аром.}, J_м = 1.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 7.8 (CH₂CH₃), 21.87 (CH₃), 31.93 (CH₂Ar), 112.03 (-C-O-N=O), 154.11, 138.31, 126.10, 128.16, 149.44, 125.78, Ar.

**3,4-Дигидро-N-оксо-3-этил-[2,1]-бензоксазиний
фторсульфонат (35).**



Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.22 т (3H, CH₂CH₃, J = 7.2 Гц), 2.22 м (2H, CH₂CH₃), 3.59 м (2H, CH₂Ar), 5.84 м (1H, CH-O-N=O), 7.72 д (1H_{аром.}, J_o = 8.0 Гц), 7.78 т (1H_{аром.}, J_o = 8.0 Гц), 8.22 т (1H_{аром.}, J_o = 8.1 Гц), 8.28 д (1H_{аром.}, J_o = 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 8.58 (CH₂CH₃), 26.41 (CH₂CH₃), 29.17 (CH₂Ar), 101.46 (-C-O-N=O), 129.66, 131.71, 132.75, 139.79, 140.98, 147.58, Ar.

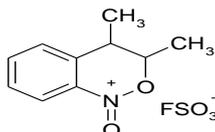
**3,4-дигидро-N-оксо-6-бром-3-этил-[2,1]-бензоксазиний
фторсульфонат (36)**



Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.25 т (3H, CH₂CH₃), 2.29 м (2H, CH₂CH₃), 3.68 м (2H, CH₂Ar), 5.97 м (1H, CH-O-N=O), 7.67 д (1H_{аром.}, J_o = 8.0 Гц), 8.38 д.д (1H_{аром.}, J_o = 8.0, J_м 1.4 Гц), 8.50 д (1H_{аром.}, J_м = 1.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 6.72 (CH₂CH₃), 25.06 (CH₂CH₃), 27.91 (CH₂Ar), 101.71 (-C-O-N=O), 124.73, 129.39, 131.49, 137.25, 140.41, 148.01, Ar.

3,4-Дигидро-N-оксо-3,4-диметил-[2,1]-бензоксазиний

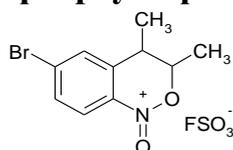
фторсульфонат (37).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.82 д (3H, ArCHCH_3 , $J=6.2$ Гц), 1.88 д (3H, OCHCH_3 , $J=6.4$ Гц), 3.37 м (1H, ArCHCH_3), 6.19 м (1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-N=O}$), 7.76 д (1H_{аром.}, $J_o=8.1$ Гц), 8.01 т (1H_{аром.}, $J_o=8.1$ Гц), 8.45 т (1H_{аром.}, $J_o=8.1$ Гц), 8.50 д (1H_{аром.}, $=J_o 8.1$ Гц).

3,4-Дигидро-N-оксо-7-бром-3,4-диметил-[2,1]-бензоксазиний

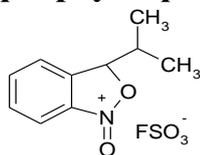
фторсульфонат (38).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.84 д (3H, ArCHCH_3 , $J=6.3$ Гц), 1.92 д (3H, OCHCH_3 , $J=6.4$ Гц), 3.48 м (1H, ArCHCH_3), 6.21 м. (1H, $\text{CH}_2\text{O-N=O}$), 8.20 д (1H_{аро.}, $J_o=8.0$ Гц), 8.48 д.д (1H_{аро.}, $J_o=8.0$, $J_m 1.6$ Гц), 8.57 д., (1H_{ар.}, $J_m=1.6$ Гц).

N-Оксо-3-изопропил-бенз[2,1]изоксазолиний

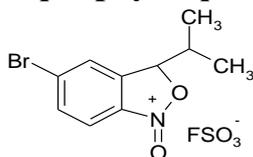
фторсульфонат (39).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.06 д [6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J=6.4$ Гц], 2.89 м [1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.75 м (1H, $\text{CH}_2\text{O-N=O}$), 8.15 д (1H_{аром.}, $J_o=8.0$ Гц), 8.18 т (1H_{аром.}, $J_o=8.2$ Гц), 8.41 т (1H_{аром.}, $J_o=8.2$ Гц), 8.44 д (1H_{аром.}, $J_o 8.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.94 (CH_3), 33.83, [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 101.71 ($\text{CH}_2\text{O-N=O}$), 126.09, 123.78, 134.74, 146.78, 152.93 Ar.

N-Оксо-6-бром-3-изопропил-бенз[2,1]изоксазолиний

фторсульфонат (40).

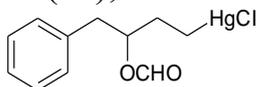


Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.10 д [6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$, $J=6.3$ Гц), 2.91 м [1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$], 6.79 м (1H, $\underline{\text{CH}}\text{-O-N=O}$), 8.06 д (1H_{аром.}, $J_o = 8.1$ Гц), 8.58 д.д. (1H_{аром.}, $J_o = 8.1$, $J_m = 2.1$ Гц), 8.67 д (1H_{аром.}, $J_m = 2.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.89 (CH_3), 33.97, [$\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$], 101.95 ($\underline{\text{CH}}\text{-O-N=O}$), 127.04, 127.71, 128.97, 149.17, 151.84 Аг.

II.3. Бензилциклопропаны в реакции сольвомеркурирования

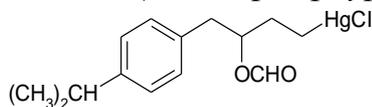
II.3.1. Сольвомеркурирования алкил замещённых бензилциклопропанов.

Меркурирование бензилциклопропана(59). По стандартной методике (2 часа) из 1,1 г соединения (59) получали 2,5 г. (73,1%) 1-бензил-3-хлормеркурпропилформиат(62);



масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.25-7,35 м (5H, Ph), 8.125 с (1H, OCHO), 5.0 м (1H, CH), 2.8-2.95 м (2H, CH_2), 1.08-2.05 м (4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-HgCl}$). После деления на колонке (носитель- Al_2O_3 , элюент- CCl_4) получали 1-бензил-3-хлормеркурпропанол (65 69); кристаллы, т. пл. 108-109°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.15-7,25 м (5H, Ph), 3.6 м (1H, CH), 2.6-2.7 м (2H, CH_2), 1.6-1.7 м (4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-HgCl} + 1\text{H, OH}$).

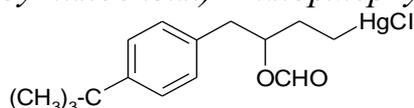
Меркурирование пара-изопропилбензилциклопропана(60). По стандартной методике (2 часа) из 1.74 г. соединения (60) получали 4.25г. (93.5%) 1-(4-изо-пропилбензил)-3-хлормеркурпропилформиата(63).



Масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.095-7.180 д.д. (4H, Ph), 8.65 с (1H, OCHO), 4.95 м (1H, CH), 2.65-2.75 м (2H, $\text{CH}_2 + 1\text{H, CH}$), 1.6-1.95 м (4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-HgCl}$). После деления на колонке (носитель- Al_2O_3 , элюент- CCl_4) получали 1-(4-изо-пропилбензил)-3-хлормеркурпропанол (66 70); кристаллы, т. пл. 55°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.1-7,4 м (4H, Ph), 2.75 с (1H, OH), 3.75 м (1H, CH), 2.6-3.7 м (2H, $\text{CH}_2 + 1\text{H, OH}$), 1.55-2.25 м (4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-HgCl}$).

Меркурирование пара-третбутилбензилциклопропана (61).

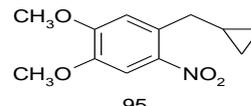
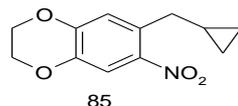
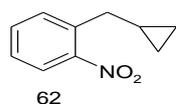
По стандартной методике (2 часа) из 1,2г. соединения (61) получали 3г. (98%) *1-(4-трет-бутилбензил)-3-хлормеркурпропилформиата (64)*.



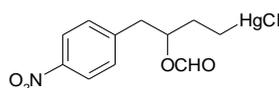
Кристаллы, т. пл. 102°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.25-7.35 м (4H, Ph), 8.125 с (1H, OCHO), 5.0 м (1H, CH), 2.75-2.90 м (2H, CH₂), 1.08-2.05 м (4H, -CH₂-CH₂-HgCl).

III.3.2. Меркурирование нитробензилциклопропанов.

2-Нитробензилциклопропан (62) [температура кипения 106-108°C (3 мм рт.ст.), $n_D^{20} = 1.5447$] [147], 4,5-этилендиокси-2-нитробензилциклопропан (85) [температура плавления 86-87°C (спирт)] [175] и 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана (95) [т. пл. 75-76°C (спирт)] [175] получали по описанным методикам.

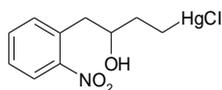


Меркурирование пара-нитробензилциклопропана (63) По стандартной методике Ж (2 часа) из 0.15г. соединения (62) получали 0.34г. (92%) *1-(4-нитробензил)-3-хлормеркурпропилформиата (67)*.



Масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.5-8.20 д.д (4H, Ph), 8.1 с (1H, OCHO), 5.1 м (1H, CH), 2.9-3.1 м (2H, CH₂), 1.55-1.95 м (4H, -CH₂-CH₂-HgCl). После деления на колонке (носитель-Al₂O₃, элюент-CCl₄) получали *1-(4-нитробензил)-3-хлормеркурпропанол (69)*; кристаллы, т. пл. =75°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.49-8,17 д.д (4H, Ph), 3.6 с (1H, OH), 4.93 м (1H, CH), 2.75-2.85 м (2H, CH₂), 1.60-1.83 м (4H, -CH₂-CH₂-HgCl).

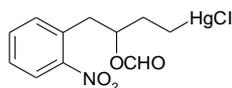
Меркурирование о-нитробензилциклопропана (62). По стандартной методике (2 часа) из 1г. соединения (63) получали 2.35г. (91.7%) *1-(2-нитробензил)-3-хлормеркурпропанол-1(69)*.



Масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.5-8.05 м (4H, Ph), 8.26 с (1H, OCHO), 5.1 м (1H, CH), 3.05-3.6 м (2H, CH_2), 1.55-2.0 м (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{HgCl}$). После деления на колонке (носитель- Al_2O_3 , элюент- CCl_4) получали 1-(2-нитробензил)-3-хлормеркупропанол (70); кристаллы. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.45-8,87 м (4H, Ph), 3.5 с (1H, OH), 4.93 м (1H, CH), 2.85-2.95 м (2H, CH_2), 1.55-1.95 м (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{HgCl}$).

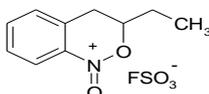
II.3.2.1. Кислотно- катализируемые превращения 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3- хлормеркур-1-формил-окси пропана (69,70)

1-(2-Нитрофенил)-4-хлормеркурбутан-2-ил формиат (81) получили из 2-нитробензилциклопропана (62).



Выход 91%, вязкое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (DMSCO-d_6), δ , м.д.: 1.58 м (2H, CH_2HgCl), 1.99 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 3.04 д.д (1H, CH_2Ar , J 13.7, 8.6 Гц) и 3.27 д.д (1H, J 13.7, 4.6 Гц), 5.08 м (1H, CHOCNO), 7.48 д (1H, C_6H_4 , J 7.6 Гц), 7.50 т (1H, J 7.6 Гц), 7.63 д.т (1H, J 8.2, 1.8 Гц), 7.95 д.д (1H, C_6H_4 , J 8.2, 1.8 Гц), 8.04 с (1H, CHO).

Дигидро-.N-оксо-3-этил-2,1-бензоксазиний фторсульфонат (74).

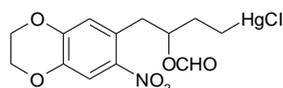


Спектр ЯМР ^1H (FSO_3H), δ м.д.: 1.22 т (3H, CH_3), 2.22 м (2H, CH_2CH_3), 3.59 м (2H, CH_2Ar), 5.84 м (1H, $\text{CHON}=\text{O}$), 7.72 д (1H, H^5 , J 8.0 Гц), 7.78 т (1H, H^7 , J 8.4 Гц), 8.22 т (1H, H^8 , J 8.4 Гц), 8.28 д (1H, H^8 , J 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (FSO_3H), δ , м.д.: 8.58 (CH_3), 26.41 (CH_2CH_3), 29.17 (CH_2Ar), 101.46 (CHO), 129.66, 131.71, 132.75, 139.79, 140.98, 147.58 (Ar).

II.3.3. Меркурирование 4,5-этилендиокси-2-нитробензил циклопропана и функционализации полученного продукта реакции

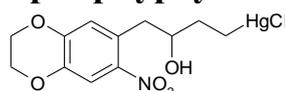
1-(4,5-Этилендиокси-2-нитрофенил)-4-хлормеркурбутан-2-ил формиат

(86) Получили из 4,5-этилендиокси-2-нитробензилциклопропана (85).



Выход 92%, вязкое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.91 м (2H, CH_2HgCl), 2.11 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 2.91 д.д (1H, CH_2Ar , J 14.4, 9.2 Гц) и 3.33 д.д (1H, J 14.4, 3.4 Гц), с (2H) и 4.27 с (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.19 м (1H, CHOCNO), 6.74 с (1H, H^6), 7.51 с (1H, H^3), 7.96 с (1H, CHO).

1-(4,5-Этилендиокси-2-нитрофенил)-4- хлормеркурбутан-2-ол (87).



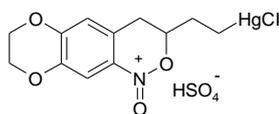
После деления на колонке формиата (86) (носитель- Al_2O_3 , элюент- CCl_4) получали 1-(4,5-Этилендиокси-2-нитрофенил)-4-хлор меркурбутан-2-ол (87) 7.5-7.6 с (1H), 6.7-6.8с (1H)-протоны ароматического кольца;. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6.925 с (1H), 7.5 с (1H)-протоны ароматического кольца; 4.9 с (1H, OH), 3.975 м (1H, CH), 2.8-2.95 м (2H, CH_2), 1.55-1.85м (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{HgCl}$).

II.3.3.1. Кислотно-катализируемые превращения меркурсолюво- аддуктов 4,5-этилендиокси-2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1- бензоксазиния.

Циклические ионы из 1-(4,5-Этилендиокси-2-нитрофенил)-4-
хлормеркурбутан-2-ил формиата (86)

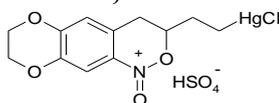
Гидросульфат 3,4-дигидро-.N-оксо-3-(2-хлормеркурэтил)-6,7-
этилендиокси- 2,1-бензоксазиния (92).

Приготовленный из 0.12 ммоль меркурсолво аддукта (86) в 10 мл концентрировании H_2SO_4 , при перемешивании выливали в смесь 100 мл H_2O и 50 г льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, сушили и очищали хроматографированием на колонке с силикагелем (элюент - CCl_4-CHCl_3 , 2:1).



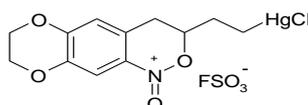
Выход 69%, т. пл. 132-133°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} (вазелиновое масло): 3400, 1548, 1352. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.: 1.57 м (2H) и 1.82 м (2H, CH_2HgCl и CH_2CH_2HgCl), 2.85 д.д (1H, CH_2Ar , J 14.7, 8.4 Гц) и 2.92 д.д (1H, J 14.7, 5.6 Гц), 3.52 м (1H, $CHON$), 4.31 (4H, OCH_2CH_2O), 4.92 уш.с (1H, OH), 6.93 с (1H, H^5) и 7.52 с (1H, H^8). Найдено, %: С 29.46; Н 2.94; Hg 40.88; N 2.79. $C_{12}H_{14}ClHgNO_5$. Вычислено, %: С 29.52; Н 2.89; Hg 41.08; N 2.87.

Дигидро-N-оксо-3-(2-хлормеркурэтил)-6,7-этилендиокси-2,1 бензоксазиний (92).



а. Гидросульфат. Спектр ЯМР 1H (H_2SO_4), δ , м.д.: м (2H, CH_2HgCl), 1.97 м (2H, CH_2CH_2HgCl), 3,26м (2H, CH_2Ar), 4.34 с (2H) и 4.59 с (2H, OCH_2CH_2O), 5.37 м (1H, $CHON=O$), 6.96 с (1H, H^5), 7.64 с (1H, H^8). Спектр ЯМР ^{13}C (H_2SO_4), δ , м.д.: 25.83 (CH_2HgCl), 28.72 (CH_2CH_2HgCl), 30.76 (CH_2Ar), 63.66 и 67.96 (OCH_2CH_2O), 93.47 (CHO), 116.82, 118.93, 131.42, 138.70, 146.71, 165.33 (Ar).

б. Фторсульфонат.

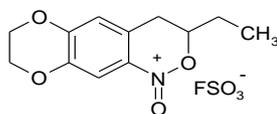


Спектр ЯМР 1H (FSO_3H), δ , м.д.: 0.93 м (2H, CH_2HgCl), 1.88 м (2H, CH_2CH_2HgCl), 3.21 м (2H, CH_2Ar), 4.27 с (2H) и 4.54 с (2H, OCH_2CH_2O), 5.28 м (1H, $CHON=O$), 6.89 с (1H, H^5), 7.54 с (1H, H^8). Спектр ЯМР ^{13}C (FSO_3H), δ ,

м.д.: 25.40 (CH₂HgCl), 28.59 (CH₂CH₂HgCl), 30.63 (CH₂Ar), 63.71 и 68.01 (OCH₂CH₂O), 93.53 (CHO), 116.81, 118.77, 131.67, 138.92, 146.73, 164.74 (Ar).

3,4-Дигидро-N-оксо-3-этил-6,7-этилендиоксибензоказиний (93).

а. Фторсульфонат.



Спектр ЯМР ¹H (FSO₃H, стандарт - CHCl₃), δ, м.д.: 0.92 м (3H, CH₃), 1.86 м (2H, CH₂CH₃), 3.17 м (2H, CH₂Ar), 4.28 с (2H) и 4.51 с (2H, OCH₂CH₂O), 5.27 м (1H, CHON=O), 6.86 с (1H, H⁵), 7.54 с (1H, H⁸). Спектр ЯМР ¹³C (FSO₃H, стандарт - CHCl₃), δ, м.д.: 7.63 (CH₃), 25.32 (CH₂CH₃), 26.49 (CH₂Ar), 63.47 и 67.77 (OCH₂CH₂O), 94.94 (CHO), 116.75, 118.69, 131.60, 138.83, 146.36, 164.66 (Ar).

б. Хлорсульфонат. Спектр ЯМР ¹H (ClSO₃H, стандарт - CHCl₃), δ, м.д.: 1.29 т (3H, CH₃), 2.22 м (2H, CH₂CH₃), 3.51 м (2H, CH₂Ar), 4.58 с (2H) и 4.83 с (2H, OCH₂CH₂O), 5.59 м (1H, CHON=O), 7.19 с (1H, H⁵), 7.84 с (1H, H⁸).

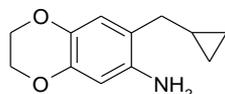
Восстановление нитро аренов до соответствующих аминосоединений (Д).

В стакан емкостью 100 мл с магнитной мешалкой добавляли 0.005 моль нитро арена, 20 мл метанола и 2 мл гидразин гидрата. Смесь нагревали до 60-70°С на электроплитке и при постоянном перемешивании вносили никель Рения с такой скоростью, чтобы реакция не прекращалась и не было чрезмерного вспенивания. Контроль за ходом восстановления осуществляли хромато графически на окиси алюминия (элюент-хлороформ). По окончании восстановления катализатор отфильтровывали. Растворитель упаривали и очищали анилины подходящим способом.

6-Амино-7-(циклопропилметил)-1,4-бензодиоксан (88).

Получали по методике (Д) с выходом 1 г (91.7%), вязкое маслообразное вещество.

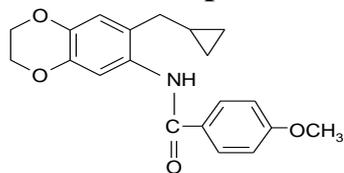
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.18 м (2H), 0.55 м (2H), 1.0 м (1H) - протоны циклопропанового кольца, 2.35 д (2H, CH_2Ar), 4.25 м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.2 с (1H, ArH^5), 6.75 с (1H, ArH^8), 3.25 с (2H, NH_2). Найдено, %: С 70.15; Н 7.32; N 6.70. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$. Вычислено, %: С 70.22; Н 7.37; N 6.82.



Синтез орто-ациламинобензилциклопропанов(Е).

К раствору 0.015 моль соответствующего амина в 40 мл диоксана при перемешивании одновременно, постепенно добавляли 0.015 моль хлорангидрида соответствующей кислоты в 3 мл диоксана и 5.6 г 3 н. раствора NaOH. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 20°C и выливали в 150 мл воды. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из спирта.

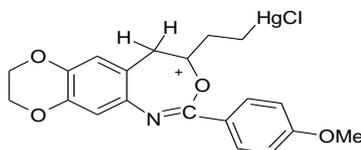
2-(4-Метоксибензоиламино)-4,5-этилендиоксибензилциклопропана (89).



Выход 4.2 г (91%), т. пл. 146-147°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.2 м (2H), 0.55 м (2H), 0.9 м (1H) – протоны циклопропанового кольца, 2.14 д (2H) – бензильная CH_2 группа, 4.3 с (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.85 (3H, с, OCH_3) 9.3 с (1H, NH), 6.9 с (2H), 7.06 с (1H), 7.08 д (2H), (7.12 с 1 H) – ароматические протоны. ИК спектр, ν cm^{-1} : 3220-3350 (NH), 1650 (C=O). Найдено, %: С 69.89; Н 5.95; N 4.09. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 70.8; Н 6.2; N 4.13.

Меркурирование 6-(п-метоксибензоил)-7-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана (89)

По стандартной методике Ж (2 часа) из 0.5г. соединения (89) получали 0.65 г (80%) 2-(п-анизил)-4-(β -хлормеркурэтил)-4,5-дигидро-3,1-(1¹,4¹-бензодиоксан)оксазепина (91). Спектр ЯМР см. рис.9,10.



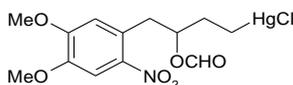
П.3.4. Меркурирование 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана

Из 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана (95).

По стандартной методике получены соединения (96-99).

1-(4,5-Диметокси-2-нитрофенил)-4-хлормеркур-

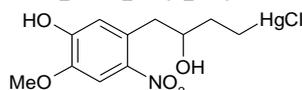
бутан-2-ил формиат(96).



Выход 15%, вязкое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.98 м (2H, CH_2HgCl), 2.18 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 2.99 д.д (1H, CH_2Ar , J 13.5, 9.3 Гц) и 3.52 д.д (1H, J 13.5, 4.6 Гц), 3.94 с (3H, CH_3O), 3.97 с (3H, CH_3O), 5.31 м (1H, CHOCNO), 6.72 с (1H, H), 7.65 с (1H, H^3), 8.01 с (1H, CHO). Найдено, %: C 29.76; H 3.22; Hg 37.99; N 2.75. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClHgNO}_5$. Вычислено, %: C 30.13; H 3.11; Hg 38.70; N 2.70.

1-(5-Гидрокси-4-метокси-2-нитрофенил)-

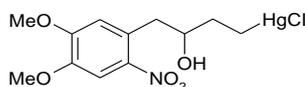
4-хлормеркурбутан-2-ол (97).



Выход 38%, аморфные кристаллы, т. пл. 230°C (разл.). ИК спектр- (ν , cm^{-1}): 3430, 1579, 1384. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 1.64 м (2H, CH_2HgCl), 2.09 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 2.87 д.д.д (1H, CH_2Ar , J 16.4, 11.2, 2.0 Гц) и 3.00 д.д (1H, J 16.4, 2.0 Гц), 3.76 с (3H, CH_3O), 4.87 м (1H, CHON), 6.23 с (1H, H), 6.70 с (1H, H^3). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м.д.: 23.73 (CH_2HgCl), 30.22 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 31.70 (CH_2Ar), 56.21 (CH_3O), 86.37 (CHON), 101.14, 123.47, 124.21, 136.04, 154.50, 178.82 (ЛГ). Найдено, %: C 28.01; H 3.12; Hg 37.99; N 2.75. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClHgNO}_5$. Вычислено, %: C 27.74; H 2.96; Hg 37.25; N 2.94.

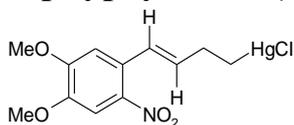
1-(4,5-Диметокси-2-нитрофенил)-4-хлормеркур-

бутан-2-ол (98).



Выход 23%, т. пл. 113—115°C (из спирта). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: м (2H, CH_2HgCl), 2.26 м (1H) и 2.45 м (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 3.03 д.д (1H, CH_2Ar , J 13.2, 9.1 Гц) и 3.68 д.д (1H, J 13.2, 3.5 Гц), 3.96 с (3H, CH_3O), 3.99 с (3H, CH_3O), 4.25 м (1H, CHOH), 6.82 с (1H, H), 7.69 с (1H, H^3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 27.20 (CH_2HgCl), 36.80 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 42.65 (CH_2Ar), 56.38 (CH_3O), 56.57 (CH_3O), 65.80 (CHOH), 108.36, 115.27, 128.08, 140.99, 148.07, 152.99, 178.82 (Ar). Найдено, %: C 29.66; H 3.14; Hg 40.50; N 2.71. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClHgNO}_5$. Вычислено, %: C 29.40; H 3.29; Hg 40.91; N 2.86.

(E)-1-(4,5-Диметокси-2-нитрофенил)-4-хлор-меркурбут-1-ен (99).

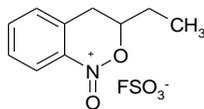


Выход 12%, желтые кристаллы, т. пл. 135-136°C (из спирта). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.22 т (2H, CH_2HgCl , J 7.25 Гц), 2.73 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 3.95 с (3H, CH_3O), 4.01 с (3H, CH_3O), 6.19 д.т (1H, $=\text{CHCH}_2$, J 15.6, 6.6 Гц), 6.91 с (1H, H), 7.11 д (1H, $\text{ArCH}=\text{}$, J 15.6 Гц), 7.56 с (1H, H^3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 31.51 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 56.39 (2 CH_3O), 107.70 (Ar), 109.94 (Ar), 127.14 ($=\text{CHCH}_2$), 128.41 (Ar), 135.65 ($\text{ArHC}=\text{}$), 139.90 (Ar), 148.16 (Ar), 153.16 (Ar). Найдено, %: C 30.46; H 2.84; Hg 41.99; N 2.81. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClHgNO}_4$. Вычислено, %: C 30.52; H 2.99; Hg 42.47; N 2.97.

П.3.4.1. Кислотно-катализируемые превращения меркур сольво аддуктов 4,5-ди метокси-2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2-бензоксазиния.

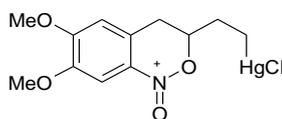
Синтез стабильных металлизированных ионов 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния из меркур сольвоаддуктов 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана

Дигидро-. N -оксо-3-этил-2,1-бензоксазиний фторсульфонат (74).



Спектр ЯМР ^1H (FSO_3H), δ м.д.: 1.22 т (3H, CH_3), 2.22 м (2H, CH_2CH_3), 3.59 м (2H, CH_2Ar), 5.84 м (1H, $\text{CHON}=\text{O}$), 7.72 д (1H, H^5 , J 8.0 Гц), 7.78 т (1H, H^7 , J 8.4 Гц), 8.22 т (1H, H^8 , J 8.4 Гц), 8.28 д (1H, H^8 , J 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (FSO_3H), δ , м.д.: 8.58 (CH_3), 26.41 (CH_2CH_3), 29.17 (CH_2Ar), 101.46 (CHO), 129.66, 131.71, 132.75, 139.79, 140.98, 147.58 (Ar).

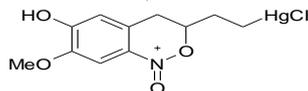
3,4-Дигидро-6,7-диметокси-N-оксо-3-(2-хлормеркурэтил)-2,1-бензоксазиний (102)



В смеси серной и трифторуксусной кислот, 1:3. Спектр ЯМР ^1H (внешний стандарт - CDCl_3), δ , м.д.: 2.38 м (2H, CH_2HgCl), 2.68 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 3.69 м (2H, CH_2Ar), 4.21 с (3H, CH_3O), 4.48 с (3H, CH_3O), 5.71 м (1H, $\text{CHON}=\text{O}$), 7.34 с (1H, H^5), 7.68 с (1H, H^8).

6-Гидрокси-3,4-дигидро-N-оксо-3-(2-хлормеркурэтил)-7-

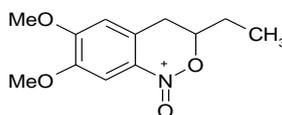
метокси-2,1- бензоксазиний (103).



а. Гидросульфат. В смеси серной и трифторуксусной кислот, 1:3. Спектр ЯМР ^1H (внешний стандарт CDCl_3), δ , м.д.: 2.21 м (2H, CH_2 HgCl), 2.51 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), 3.44 м (2H, CH_2Ar), 4.08с (3H, CH_3O),5.48м(1H, $\text{CHON}=\text{O}$), 7.11 с (1H, H^5), 7.58 с (1H, H^8).

б. Гидросульфат. В H_2SO_4 . Спектр ЯМР ^1H (H_2SO_4), δ , м.д.: 2.07 м (2H, CH_2HgCl), 2.32 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$), м (2H, CH_2Ar), 3.91 с (3H, CH_3O), 5.26 м (1H, $\text{CHON}=\text{O}$), 6.94 с (1H, H^5), 7.37 с (1H, H^8).

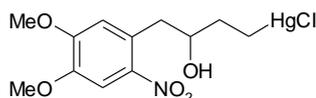
3,4-Дигидро-N-оксо-3-этил-6,7-диметокси-2,1-бензоксазиний фторсульфонат (106).



Спектр ЯМР ^1H (FSO_3H , стандарт - CHCl_3), δ , м.д.: 0.91 т (3H, CH_3), 1.84 м (2H, CH_2CH_3), 3.25 м (2H, CH_2Ar), 3.83 с (3H, CH_3O), 4.07 с (3H, CH_3O), м (1H, $\text{CHON}=\text{O}$), 6.93 с (1H, H^5), 7.32 с (1H, H^8). Спектр ЯМР ^{13}C (FSO_3H , стандарт - CHCl_3), δ , м.д.: 7.62 (CH_3), 25.31 (CH_2CH_3), 29.06 (CH_2Ar), 57.31 (CH_3O), 59.65 (CH_3O), 94.67 (CHO), 108.30, 112.29, 131.99, 142.61, 150.93, 167.15 (Ar).

1-(4,5-Диметокси-2-нитрофенил)-4-хлормеркурбутан-2-ол (98)

получали аналогично.



Выход 61%. Константы и спектральные характеристики были идентичны таковым образца, полученного сольвомеркурирования бензилциклопропана (96).

II.4. Возможности функционализации аддуктов реакции меркурирование арилциклопропанов

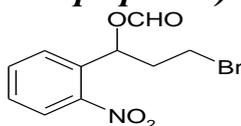
II.4.1. Галогендемеркурирование меркур сольвоаддуктов.

Бромдемеркурирование ртути содержащих аддуктов.

(стандартная методика)

К охлажденному ледяной водой раствору 0,01 моль ртутиорганического соединения в 200 мл метанола добавляли смесь из 10 г KBr и 0,04 моль брома в 80 мл метанола. Реакционную массу перемешивали 4 часа и выливали в 100 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, продукты экстрагировали четыреххлористым углеродом, экстракт промывали водой, сушили MgSO_4 и, упарив растворитель, остаток хроматографировали на колонке с Al_2O_3 , элюент $-\text{CCl}_4$.

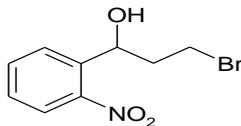
3-Бром-1-(2-нитрофенил)пропилформиат (114).



Выход 55%, масло, R_f 0.50. ИК-спектр (ν, cm^{-1}): 1700 ($\text{C}=\text{O}$), 1185 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1560 (NO_2). Спектр ПМР (δ , м.д.): 2.15-2.45 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 3.47-3.78

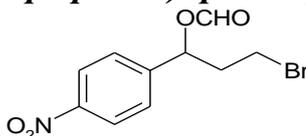
м (2H, CH₂Br), 2.82 с (1H, OH), 5.32 т (1H), 7.25-7.95 (3H, Ar). Найдено %: 42.59, Н 3.43, N 4.90. C₁₀H₁₀BrNO₄. Вычислено %: 0 41.70, Н 3.50, N 4.86.

3-Бром-1-(2-нитрофенил)-1-пропанола (119).



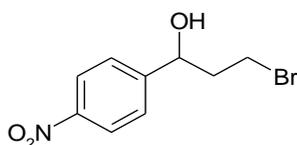
Был выделен наряду с основным продуктом реакции. Выход 36% масло, R_f 0.35. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3280 (OH). Спектр ПМР (δ , м.д.): 2.15-2.45 м (2H, CH₂CH₂Br), 3.47-3.78 м (2H, CH₂Br), 2.82 с (1H, OH), 5.32 т (1H), 7.25-7.95 (3H, Ar). Найдено %: С 41.38, Н 3.69, N 5.20. C₉H₁₀BrNO₃. Вычислено %: С 41.53, Н 3.84, N 5.38.

3-Бром-1-(4-нитрофенил)пропилформиат (115).



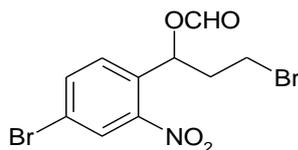
Выход 66%, т. пл. 85⁰С (из спирта), R_f 0.48, ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1690 (C=O), 1220 (C—O—CO). Спектр ПМР (δ , м.д.): 2.16-2.55 м (2H, CH₂CH₂Br), 3.27-3.58 м (2H, CH₂Br), 8.10 с (1H, CHO), 6.22 т (1H), 7.65-8.15 (3H, Ar). Найдено %: С 41.53, Н 3.38, N 4.85. C₁₀H₁₀BrNO₄. Вычислено С 41.70, Н 3.50, N 4.86.

3-Бром-1-(4-нитрофенил)-1-пропанола (120).



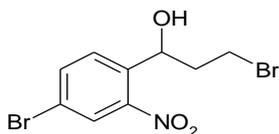
Был выделен наряду с основным продуктом реакции, выход 23%, масло, R_f 0.32. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3250 (OH). Спектр ПМР (δ , м.д.): 2.10-2.45 м (2H, CH₂CH₂Br), 3.32-3.67 м (2H, CH₂Br), 3.15 с (1H, CHO), 5.22 т (1H), 7.55-8.15 (3H, Ar). Найдено %: С 42.42, Н 3.27, N 5.41. C₉H₁₀BrNO₃. Вычислено %: С 41.53, Н 3.50, N 5.35.

3-Бром-1-(4-бром-2-нитрофенил)пропилформиат (118).



Получали по стандартной методике из 5.22 г ртутьорганического соединения (68). Выход 2.75 г (70%), т. пл. 72°C (из гексана). Спектр ПМР (δ , м.д.): 2.42 м (2H, CH₂CH₂Br), 3.52 м (2H, CH₂Br), 6.30 т (4H, CH), 7.95 с (1H, CHO), 7.45 д (1H, H⁶Ar), 7.83 дд (H⁵Ar), 7.80 д (1H, H³Ar). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1720 (C=O), 1185 (C-O, сложноэфирная). Найдено %: С 32.70, Н 2.33. C₁₀H₉Br₂NO₄/ Вычислено %: С 32.73, Н 2.47.

3-Бром-1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-пропанола (123).



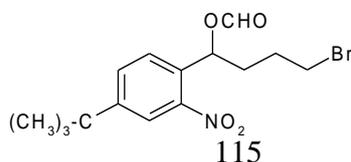
Был выделен наряду с основным продуктом реакции (0,84г, выход 25%), масло. Спектр ПМР (δ , м.д.): 2.15 м (2H, CH₂CH₂Br), 3.52 м (2H, CH₂Br), 3.33 с (1H, OH), 7.63-7.90 (3H, Ar). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3260 (OH). Найдено %: С 31.67, Н 2.57. C₉H₉Br₂NO₃. Вычислено %: С 31.80, Н 2.68.

3-Бром-1-(4-трет-бутил-2-нитрофенил)пропилформиат (117).

2.24г (65%) (CH₃)₃-C получали аналогичным способом из 4.99 г (0.01 моль) вещества (67), масло. Спектр ПМР (δ , м.д.): 2.31-3.25 м (2H, CH₂CH₂Br), 4.48 м (2H, CH₂Br), 5.85 т (1H, CH), 7.98 с (1H, CHO), 7.45 д (1H, H⁶Ar), 7.82 дд (1H, H⁵Ar), 7.90 д (1H, H³). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1725 (C=O), 1230 (C-O, сложноэфирная). Найдено %: С 48.92, Н 5.27. C₁₄H₁₈BrNO₄. Вычислено %: С 48.85, Н 5.23.

3-Бром-1-(4-трет-бутил-2-нитрофенил)-1-пропанола (122).

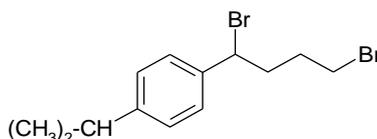
Был выделен наряду с основным продуктом реакции (0,74г, выход 23%), масло.



Спектр ПМР (δ , м.д.): 2.22 м (2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 3.52 м (2Н, CH_2Br), 3.33 с (1Н, ОН), 7.60 дд (2Н, $\text{H}^{5,6}\text{Ar}$), 7.82 д (1Н, H^3Ar). ИК-спектр (ν, cm^{-1}): 3265 (ОН). Найдено %: С 49.53, Н 5.55. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BrNO}_3$. Вычислено %: С 49.38, Н 5.74.

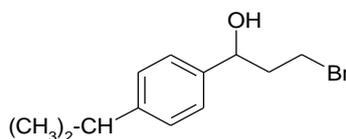
1-(4-Изопропилбензил)-1,4-дибромпропана(126).

По стандартной методике из 2 г. Смеси 1-(4-изо-пропилбензил)-3-хлормер-курпропилформиата (29) и 1-(4-изопро-пилбензил)-3-хлормеркурпропанола (32) получали 0.85 г. смеси соединений (34) (0.53г., 55%) и (37) (0.32г., 60.8%).



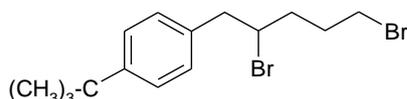
Для 1-(4-изопропилбензил)-1,4-дибромпропана(34): спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.1-7.5 д.д (4Н, Ph), 4.0 м (1Н, СН), 2.75 д.д (2Н, CH_2), 1.95 м (2Н, $-\text{CH}_2-$), 3.7 м (2Н, $-\text{CH}_2-\text{HgCl}$). Найдено, %: С 46.02; Н 5.20. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Br}_2$. Вычислено, %: С 46.71; Н 5.39.

1-(4-Изопропилбензил)-3-бром-1-пропанола (128).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.1-7.5 д.д (4Н, Ph), 4.0 м (1Н, СН), 2.75 д.д (2Н, CH_2), 1.95 м (2Н, $-\text{CH}_2-$), 3.7 м (2Н, $-\text{CH}_2-\text{HgCl}$). Найдено, %: С 56.42; Н 6.95. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BrO}$. Вычислено, %: С 57.77; Н 7.01.

1-(4-третбутилбензил)-1,4-дибромпропана (129).



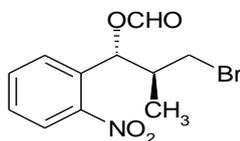
По стандартной методике из 0.35 г. 1-(4-трет-бутилбензил)-3-хлормеркур-пропилформиата (30) получали 0.6 г. 1-(4-третбутилбензил)-1,4-дибромпропана (35) (97%).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.15-7.40 д.д (4H,Ph), 4.05 м (1H, CH), 2.65-2.85 м (2H, CH_2), 2.05 м (2H, $-\text{CH}_2-$), 3.6 м (2H, $-\text{CH}_2-\text{HgCl}$). Найдено, %: С 47.90; Н 5.46. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2$. Вычислено, %: С 48.28; Н 5.75.

Бромдемеркурирование бромом в метаноле и в присутствии бромистого калия (общая методика).

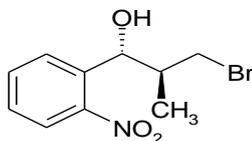
К охлажденному (ледяной водой) раствору 0.01 моль ртуторганического соединения в 200 мл метанола добавляли смесь из 10 г KBr и 0.04 моль брома в 80 мл метанола. Реакционную массу перемешивали 4 ч и выливали в 100 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, продукты экстрагировали четыреххлористым углеродом, экстракт промывали водой, сушили MgSO_4 и, упарив растворитель, остаток хроматографировали на колонке с Al_2O_3 (элюент- CCl_4). Ниже приводятся физико-химические характеристики и данные элементного анализа полученных бромидов. Из эритро-2-метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропилформиат (23а) получали:

эритро-3-бром-2-метил-1-(2-нитрофенил)-пропилформиат (23а¹).



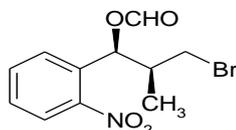
Выход 35%, масло, R_f 0.45. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.37 д (3H, CH_3 , J 6.6Гц), 3.67-3.95 м (2H, CH_2Br), 2.95- 3.95 м (1H, CHCH_3), 6.51 д (1H, CH-OCHO), 7.52 д (1Hаром., Jo 7.6 Гц), 7.56 т (1H аром., Jo 7.6 Гц), 7.65 т (1Hаром., Jo 8.1 Гц), 7.95 с (1H, OCH=O), 8.10 д (1H аром., Jo 8.1 Гц). ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 1735 (C=O), 1225 (C-O-C). Найдено, %: С 43.56, 43.44; Н 3.90, 3.87; Br 26.42, 26.43 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrNO}_4$. Вычислено, %: С 43.70; Н 3.97; Br 26.49.

эритро-3-Бром-2-метил-1-(2- нитрофенил)-1-пропанола (23а¹¹).



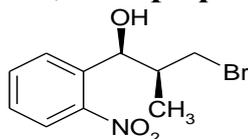
Был получен наряду с основным продуктом реакции (28%) масло, R_f 0.33. Спектр ПМР (δ, м.д.): 1.34 д (3Н, СН₃, J 6.6 Гц), 2.28-3.95 м (2Н, СН₂Br), 3.15- 3.25 м (1Н, СН-СН₃), 6. 82 д (1Н, СН-ОСНО), 7.33 д (1Наром., Jo 7.6 Гц), 7.55 т (1Наром., Jo 7.6 Гц), 7.64 т (1Наром., Jo 8.1 Гц), 2.95 с (1Н, ОН), 8.15 д (1Наром., Jo 8.1 Гц). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3285 (ОН). Найдено, %: С 43.65, 43.71; Н 4.40, 4.37; Br 29.30, 29.45. С₁₀Н₁₂BrNO₃. Вычислено, %: С 43.79; Н 4.38; Br 29.19.

Из трео-2-метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропилформиата (23а) получали:
трео-3-бром-2-метил-1-(2-нитрофенил)пропилформиат (24а¹).



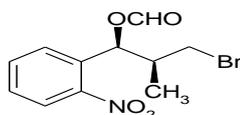
Выход 42%, масло, R_f 0.43. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: (3Н, СН₃, J 6.6 Гц), 3.85-4.05 м (2Н, СН₂ Br), 2.75-2.90 м (1Н, СН-СН₃), 6.48 д (1Н, СН-ОСНО), 7.51 д (1Наром., Jo 7.6 Гц), 7.56 т (1Наром., Jo 7.6 Гц), 7.64 т (1Наром., Jo 8.2 Гц), 8.12 д (1Наром., Jo 8.2 Гц). 8.20 с (1Н, ОСН=О). ИК-спектр, (ν, см⁻¹): 1745 (С=О), 1235 (С-О-С). Найдено, %: С 43.45, 43.61; Н 3.69, 3.78; Br 26.46, 26.51. С₁₁Н₁₂ BrNO₄. Вычислено, %: С 43.70; Н 3.97; Br 26.49

трео-3-Бром-2-метил-1-(2-нитрофенил)-1-пропанола (24а¹¹).



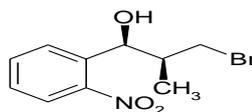
Был получен наряду с основным продуктом реакции (28%) масло, R_f 0.30. Спектр ПМР (δ, м.д.): 1.64 д (3Н, СН₃, J 6.6 Гц), 3.85-4.0 м (2Н, СН₂Br), 2.85- 3.05 м (1Н, СН-СН₃), 6. 82 д (1Н, СН-ОСНО), 7.33 д (1Наром., Jo 7.6 Гц), 7.55 т (1Наром., Jo 7.6 Гц), 7.64 т (1Наром., Jo 8.1 Гц), 2.25 с (1Н, ОН), 8.15 д (1Наром., Jo 8.1 Гц). ИКспектр, ν, см⁻¹: 3280(ОН). Найдено, %: С 43.65, 43.76; Н 4.40, 4.57; Br 29.39, 29.24. С₁₀Н₁₂BrNO₃. Вычислено, %: С 43.79; Н 4.38; Br 29.19.

**Из эритро-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропил-
формиат (23б) получали:
эритро-3-Бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)
пропилформиат (23б¹).**



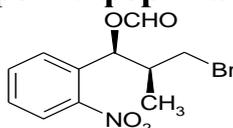
Выход 46%, масло, R_f 0.45.. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.42 д (3H, CH_3 , J 6.6 Гц), 3.75 -3.95 м (2H, CH_2Br), 2.86- 3.05 м (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.47 д (1H, $\text{CH}-\text{OCHO}$), 7.50 д (1Наром., Jo 7.6 Гц), 7.52 т (1H аром., Jo 7.6 Гц), 7.63 т (1Наром., Jo 8.1 Гц), 8.20 с (1H, $\text{OCH}=\text{O}$), 8.10 д (1H аром., Jo 8.1 Гц). ИК-спектр (ν , cm^{-1}); 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1235 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Найдено, %: С 34.65, 34.71; Н 2.70, 2.77; Br 42.19, 42.04. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 34.64; Н 2.88; Br 41.99.

**эритро-3-Бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)-
1-пропанола (23б¹¹).**



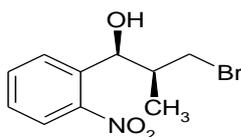
Был получен наряду с основным продуктом реакции (32%) масло, R_f 0.30. Спектр РМР (δ , м.д.): 1.40 д (3H, CH_3 , J 6.6 Гц), 3.70-3.90 м (2H, CH_2Br), 2.86-3.05 м (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.47 д (1H, $\text{CH}-\text{OCHO}$), 8.25 д (1Наром., Jo 7.6 Гц), 7.55 т (1Наром., Jo 7.6 Гц), 7.64 т (1Наром., Jo 8.1 Гц), 2.95 с (1H, OH), 8.15 д (1Наром., Jo 8.1 Гц). ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3285 (OH). Найдено, %: С 33.65, 33.71; Н 3.22, 3.33; Br 45.49, 45.54. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 33.99; Н 3.12; Br 45.32.

**Из трео-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропил
формиат получали:
Трео-3-Бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)-
пропилформиат (24б¹).**



Выход 46%, масло, Rf 0.45. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.62 д (3H, CH_3 , J 6.6 Гц), 3.82-4.05 м (2H, CH_2Br), 2.95- 3.15 м (1H, CHCH_3), 6.30 д (1H, CH-OCHO), 7.50 д (1Hаром., Jo 7.6 Гц), 7.52 т (1H аром., Jo 7.6 Гц), 7.63 т (1H аром., Jo 8.1 Гц), 8.35 с (1H, OCH=O), 8.10 д (1H аром., Jo 8.1 Гц). ИК-спектр, (ν , cm^{-1})1740 (C=O), 1235 (CO-C). Найдено, %: С 34.66, 34.82; Н 2.79, 2.88; Br 42.09, 43.14. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_4$. Вычислено, %: С34.64; Н 2.88; Br 41.99.

трео-3-Бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-пропанола (246¹¹).



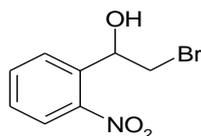
Был получен наряду с основным продуктом реакции (32%) масло, Rf 0.30. Спектр RMP (δ , м.д.): 1.60 д (3H, CH_3 , J 6.6 Гц), 3.80-4.05 м (2H, CH_2Br), 3.00-3.15 м (1H, CH-CH_3), 6. 10 д (1H, CH-OCHO), 8.25 д (1Hаром., Jo 7.6 Гц), 7.55 т (1Hаром., Jo 7.6 Гц), 7.64 т (1Hаром., Jo 8.1 Гц), 2.65 с (1H, OH), 8.15 д (1Hаром., Jo 8.1 Гц). ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3285 (OH). Найдено, %: С 33.65, 33.61; Н 2.95, 3.02; Br 45.44, 45.24. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 33.99; Н 3.12; Br 45.32.

II.4.2. Аниотропные превращения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте

II.4.2.1. Синтез исходных 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров.

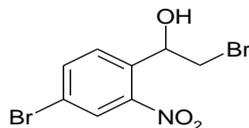
Исходные соединения (114, 118, 119, 123) получали по методике.

3-Бром-1- (2-нитрофенил) -1-пропанол (119).



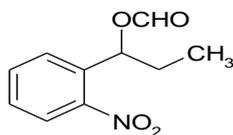
ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3280 (OH), т. пл. 28-29⁰С (29-30 ⁰С) [181]). Найдено %: С 41.38, Н 3.69, N 5.20. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrO}_3$. Вычислено: С 41.53, Н 3.84, N5.38.

3-Бром-1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-пропанол (123).



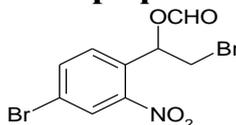
ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3260 (ОН), масло (масло [81]). Найдено %: С 31.67, Н 2.57. $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O}_3$. Вычислено %: С 31.80, Н 2.68.

3-Бром-1-(2-нитрофенил)-1-пропилформиат (114).



ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1700 (C=O), 1185 (C-O-CO), т. кип. $95-97^\circ\text{C}$ 2 мм. рт. ст. ($94-96^\circ\text{C}$ 2 мм. рт. ст. [170]). Найдено %: С 42.59, Н 3.43. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrO}_4$. Вычислено %: С 41.70, Н 3.50.

3-Бром-1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-пропилформиат (118).

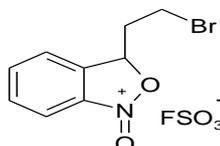


ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1720 (C=O), 1185 (C-O-CO), т. пл. $71-73^\circ\text{C}$ из гексана (72°C [81]). Найдено %: С 32.70, Н 2.33. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{O}_4$. Вычислено %: С 32.73, Н 2.47.

II.4.2.2. Внутримолекулярные превращения соединений (119, 114, 123, 118) во фторсульфоновой кислоте (стандартная методика).

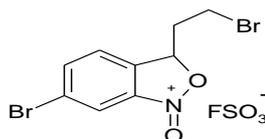
Приготовление растворов фторсульфонаты осуществлялось по стандартной методике [201]: к 2мл фторсульфоновой кислоты, охлажденной до -15°C , при перемешивании постепенно добавляли 0.0012 моль соединения (119, 114, 123, 118). Температуру повышали до 20°C и проводили спектральные исследования. Соотношение ионов (142,143 и 146-151) определяли по интегральной интенсивности сигналов в спектрах ПМР.

N-оксо-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиний фторсульфонат (132).



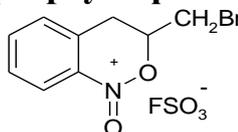
Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.95 м (2H, CH_2Br), 3.95 м (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{ Br}$), 7.25 м (1H, CH-O-N=O), 8.25 д (1H_{аром.}, J_o 8.0 Гц), 8.38 т (1H_{аром.}, J_o 8.1 Гц), 8.48 т (1H_{аром.}, J_o 8.0 Гц), 8.55 д (1H_{аром.}, J_o 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.68 т (CH_2Br), 30.15т ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{ Br}$), 98.15 д (-CH-O-N=O), 128.30, 149.33, 1354.95, 124.65, 139.65, 154.39, Ar.

6-Бром-N-оксо-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиний фторсульфонат (133).



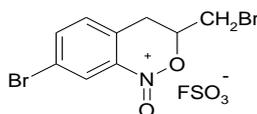
Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.95 м (2H, CH_2Br), 3.98 м (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{ Br}$), 7.30 м (1H, CH-O-N=O), 8.05 д (1H_{аром.}, J_o 8.0 Гц), 8.62 д. д (1H_{аром.}, J_o 8.15, J_m 1.3 Гц), 8.68 д (1H_{аром.}, J_m 1.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.44 т (CH_2Br), 30.35 д ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{ Br}$), 97.90 д (-CH-O-N=O), 128.22, 151.28, 129.24, 125.28, 141.33, 153.88, Ar.

3,4-Дигидро-N-оксо-3-бромметил-[2,1]-бензоксазиний фторсульфонат (136).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.42 д (2H, CH_2Br), 3.84 м (2H, CH_2Ar), 7.14 м (1H, CH-O-N=O), 7.74 д (1H_{аром.}, J_o 8.0 Гц), 7.74 т (1H_{аром.}, J_o 8.0 Гц), 8.20 т (1H_{аром.}, J_o 8.1 Гц), 8.28 д (1H_{аром.}, J_o 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.64 кв (CH_2Br), 30.05 т (CH_2Ar), 97.10 с (-C-O-N=O), 130.46, 132.64, 133.70, 140.49, 142.38, 149.23, Ar.

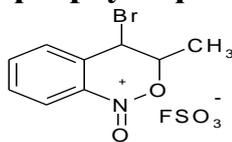
3,4-Дигидро-N-оксо-7-бром-3-бромметил-[2,1]-бензоксазиний фторсульфонат (137).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.45 д (2H, CH_2Br), 3.86 м (2H, CH_2Ar), 7.25 м (1H, CH-O-N=O), 7.62 д (1H_{аром.}, J_o 8.0 Гц), 8.48 д. д (1H_{аром.}, J_o 8.20, J_m 1.4 Гц),

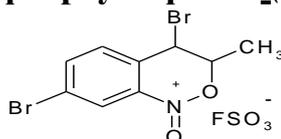
8.64 д ($1H_{\text{аром.}}$, J_M 1.4 Гц). Спектр ЯМР $^{13}C, \delta, \text{м. д.}$: 25.28 т ($\underline{C}H_2Br$), 28.72 т ($\underline{C}H_2$ Ar), 102.31 с ($-C-O-N=O$), 122.54, 130.24, 130.17, 139.12, 141.22, 149.17, Ar.

3,4-Дигидро-N-оксо-4-бром-3-метил-[2,1]-бензоксазиний фторсульфонат (138).



Спектр ЯМР $^1H, \delta, \text{м. д.}$: 1.98 д (3H, CH_3), 4.55 м (1H, $CHAr$), 6.25 м (1H, $\underline{C}H-O-N=O$), 7.75 д ($1H_{\text{аром.}}$, J_o 8.0 Гц), 7.75 т ($1H_{\text{аром.}}$, J_o 8.20 Гц), 8.30 т ($1H_{\text{аром.}}$, J_o 8.15 Гц), 8.30 д ($1H_{\text{аром.}}$, J_o 8.1 Гц). Спектр ЯМР $^{13}C, \delta, \text{м. д.}$: 16.07 кв. ($\underline{C}H_2Br$), 48.15 т ($\underline{C}H_2Ar$), 97.40 с ($-C-O-N=O$), 130.55, 132.57, 133.87, 140.64, 142.72, 149.44, Ar.

3,4-Дигидро-N-оксо-4,7-дибром-3-метил-[2,1]-бензоксазиний фторсульфонат (139).



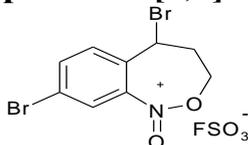
Спектр ЯМР $^1H, \delta, \text{м. д.}$: 2.05 д (3H, CH_3), 4.65 м (1H, $CH Ar$), 6.28 м (1H, $\underline{C}H-O-N=O$),). Спектр ЯМР $^1H, \delta, \text{м. д.}$: 1.97 с (6H, $2CH_3$), 3.78 с (2H, $\underline{C}H_2Ar$, 7.83 д ($1H_{\text{аром.}}$, J_o 8.1 Гц),), 8.42 д. д ($1H_{\text{аром.}}$, J_o 8.0, J_M 1.5 Гц), 8.60 д ($1H_{\text{аром.}}$, J_M 1.5 Гц). Спектр ЯМР $^{13}C, \delta, \text{м. д.}$: 17.10 кв (CH_3), 49.05 ($CHAr$), 97.70 ($-C-O-N=O$), 143.28, 149.24, 124.85, 130.94, 141.05, 138.08, Ar.

N-Оксо-5-бром-[2,1]-бензоксазепиний фторсульфонат (140).



Спектр ЯМР $^1H, \delta, \text{м. д.}$: 3.42 м (2H, $\underline{C}H_2-$), 4.30 м (1H, $CHAr$), 6.65 м (2H, $\underline{C}H_2-O-N=O$), 8.29 д ($1H_{\text{аром.}}$, J_o 8.1 Гц), 8.34т ($1H_{\text{аром.}}$, J_o 8.2 Гц), 8.50 т ($1H_{\text{аром.}}$, J_o 8.2 Гц), 8.64 д ($1H_{\text{аром.}}$, J_o 8.2 Гц).

8-Бром-N-оксо-5-бром-бенз[2,1]оксазепиний фторсульфонат (141).



Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.35 м (2H, CH_2), 4.45 (1H, CH Ar), 6.70 м (2H, $\text{CH}_2\text{-O-N=O}$), 8.21 д (1H_{аром.}, J_o 8.1 Гц), 8.74 д. д (1H_{аром.}, J_o 8.1, J_m 1.4 Гц), 8.73 д (1H_{аром.}, J_m 1.4 Гц).

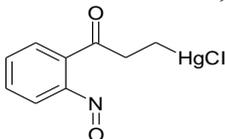
II.4.3. Аддукты сольвомеркурирования 2-нитрофенилциклопропанов в синтезе орто-нитрозопропиофеноны

II.4.3.1. Кислотно-катализируемое превращение 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанов в 2-нитрозопропиофеноны

1-(Нитрозофенил)-3-хлормеркурпропан-1-он (146).

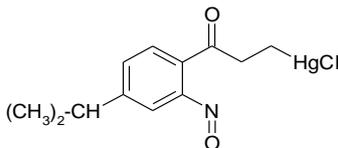
Стандартная методика. К 12 мл концентрированной серной кислоты, охлажденной до -10°C , постепенно добавляли 3 г (7 ммоль) соединения (109), постепенно повышали температуру до $15\text{-}20^\circ\text{C}$, перемешивали реакцию 2 ч и выливали ее в смесь воды и 50 г льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой до нейтральной реакции, спиртом и эфиром.

Получали 2.3 г (85%) 1-(2-нитрозофенил)-3-хлормеркурпропан-1-она (146), т. пл. 115°C (из ацетона). ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$) 1680 (C=O). УФ-спектр ($\lambda, \text{нм}$): 744 (N=O). Найдено%: C 27.42, H 2.22. $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClHgNO}_2$. Вычислено %: C 27.14, H 2.03.



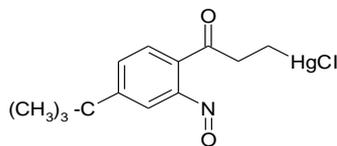
1-(4-изо-пропил-2-нитрозофенил)-3-хлормеркурпропан-1-он (147).

По аналогичной методике из 2.4 г (5 ммоль) 1-(4-изопропил-2-нитрофенил)-3-хлор-меркурпропилформиата (110) получали 1.31 г (59%) нитрозосоединений (147), т. пл. 151°C .



1-(4-трет-Бутил-2-нитрозофенил)-3-хлор-меркурпропан-1-он (148).

Из 2.5 г (5 ммоль) 1-(4-трет-бутил-2-нитрофенил)-3-хлормер~
курпропилформиата (111) получали 1.36 г (61%) нитрозосоединений. 1-(4-
трет-бутил-2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропан-1-она (148), т.пл,155°C (из
спирта). ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$) 1690 (C=O). УФ-спектр (λ , нм):730 (N=0). Найдено
%: С 34.21, Н 3.71. Вычислено %; С 34.37, Н 3.55;

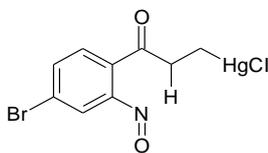


**Взаимодействие 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-хлор-
меркурпропан-1-ол (112) с олеумом (стандартная методика).**

К 15 мл олеума ($d=1.86$), охлажденного до -5°C , постепенно добавляли
4.95 г (10 ммоль) соединения (212). повышали температуру реакционной
смеси до 10°C и перемешивали 1 ч. При энергичном размешивании
реакционную массу выливали в смесь 150 мл воды и 75 г льда. Выпавший
осадок отделяли, промывали холодной водой до нейтральной реакции
холодный спиртом и эфиром.

1-(4-бром-2-нитрозофенил)-3-хлормеркурпропан-1-она (149).

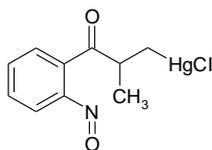
Получали 4.0 г (83%), температура плавления 145°C (из хлороформа);. ИК-
спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1565 (C=O). УФ спектр (λ , нм): 760 (N=0). Найдено %: С 22.89,
Н 1,57. $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrClHgNO}_2$. Вычислено %: С 22.66, Н 1,48.



**2-Метил- 1-(2-нитрозофенил)-3- хлор-
меркурпропан-1-он (150).**

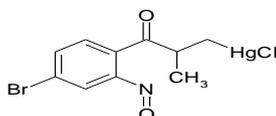
По аналогичной методике из 3 г соединения (23) получали 2. г (85%)
2-Метил-1-(2-нитрозофенил) -3-хлормеркукрпропан-1-она (150), температура
плавления 128°C (из CCl_4). ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$) 1680 (C=O). УФ-спектр (λ , нм):

744 (N=0). Найдено%: С 29.42, Н 2.42. $C_{10}H_{10}ClHgNO_2$. Вычислено %: С 29.18, Н 2.43.



2-Метил-1-(4-бром-2-нитрозофенил)3-хлор- меркурпропан-1-он (151).

Из 3 г соединения (24) получали 2. г (85%) 2-метил-1-(4-бром-2-нитрозофенил) -3-хлормеркурпропан-1-она (151), температура плавления 151°C (из CCl_4). ИК-спектр (ν, cm^{-1}) 1685 (C=O). УФ-спектр (λ, nm): 764 (N=O). Найдено%: С 24.42, Н 1.62. $C_{10}H_9BrClHgNO_2$. Вычислено %: С 24.49, Н 1.83.



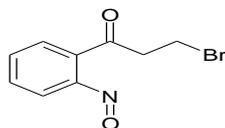
П.4.3.2. Синтез β -замещенных 2-нитропропиофенонов из 3-бром-1-(2- нитрофенил)-1-пропанолов и их сложных эфиров

Изомеризация арилнитроспиртов и их эфиров под действием олеума.

3-Бром-1-(2-нитрозофенил)пропан-1-он (134).

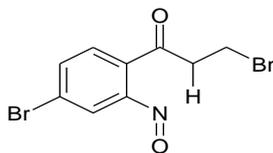
К 9,5 мл концентрированной H_2SO_4 при $-20^{\circ}C$ постепенно добавляли 2 г (8 ммоль) 3-бром-1-(2-нитрофенил)-1-пропанола (119) или его формиата(114), повышали температуру до $5^{\circ}C$ и 1 час перемешивали смесь. Выливали реакцию массу в 400 г смеси воды и льда, выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой до нейтральной реакции, спиртом и эфиром.

Получали 1,6 г (88%) 3-бром-1-(2-нитрозофенил) пропан-1-он (134), температура плавления $103-104^{\circ}C$ из ацетона ($103^{\circ}C$ [140]). ИК-спектр (ν, cm^{-1}): 1700 (C=O); УФ-спектр (λ, nm): 754 (N=O). Найдено %: С 44.29, Н 3.12. $C_9H_8BrNO_2$. Вычислено %: С 44.66, Н 3.34.



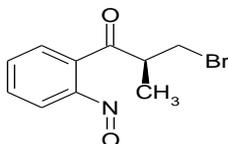
3-Бром-1-(4-бром-2-нитрозофенил)пропан-1-он (135).

Аналогичным образом из 2,9 г (8 ммоль) *3-бром-1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-пропанол* (123) или его формиата (118) получено 2,3 г (90%) ***1-(4-бром-2-нитрозофенил)-3-бромпропан-1-он*** (135), температура плавления 132⁰С из ацетона. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1695 (C=O); УФ-спектр (λ , нм): 760 (N=O). Найдено %: С 33.24, Н 2.27. C₉H₇Br₂NO₂. Вычислено %: С 33.64, Н 2.15.



3-Бром-2-метил-1-(2-нитрозофенил)пропан-1-она(168).

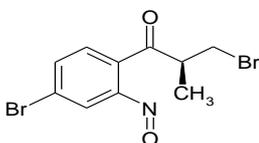
Стандартная методика. К 15 мл олеума (d 1.86), охлажденного до -0⁰С, постепенно добавляли 3.04г (10 ммоль) соединения (160, 162 или 164,167), повышали температуру реакционной смеси до 10⁰С и перемешивали 1 ч. При энергичном размешивании реакционную массу выливали в смесь 150 мл воды и 75 г льда. Выпавший осадок отделяли, промывали холодной водой до нейтральной реакции холодным спиртом и эфиром. Получали 1.74 г (68%) *3-бром-2-метил-1-(2-нитрозофенил)пропан-1-она* (168).



Температура плавления 128⁰С (из спирта). ИК-спектр (ν , см⁻¹) 1700(C=O). ;УФ -спектр (λ ,нм): 560 (N=O). Найдено %: С 46.69, Н 3,77. C₁₀H₁₀BrNO₂. Вычислено %:С 46.87, Н 3.91.

3-Бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрозофенил)пропан-1-она (169)

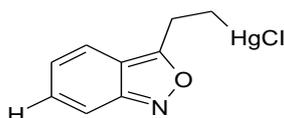
Получали, как описано выше, из 3.53 г *3-Бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)пропил формиат* (165, 167) или соответствующих спиртов (161, 163). Выход 2.75 г (82%), т. пл. 149⁰ (из спирта). ИК-спектр (ν , см⁻¹) 1695 (C=O). УФ - спектр (λ , нм): 560 (N=O). Найдено %: С 35.64, Н 2,57. C₉H₇Br₂NO₂. Вычислено % С 35.82, Н .2,69.



II.4.3.3. Циклизация β-замещенных 2-нитропропиофенонов в бенз[с]-изоксазолы

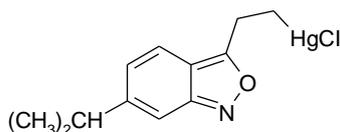
Стандартная методика. Смесь 0.01 моль нитропропиофеноны с эквимолекулярным количеством трифенилфосфина в 250 мл абс. бензола перемешивали 1-24 ч при 20°C, растворитель отгоняли, а остаток хроматографировали на колонке с водной кремневой кислотой (элюент - хлороформ). По приведенной методике получали:

3-(β-Хлормеркурэтил)-бенз[с]изоксазола (170).



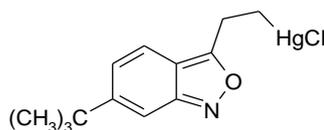
Выход 60%, т. пл. 124°C (из спирта). Спектр ПМР (δ, м.д.): 2.33 т (CH₂HgCl), 3.61 т (CH₂-CH₂HgCl), 7.41-7.62 м (C₆H₄). Найдено %: С 28.07, Н 2.02, Hg 51.82. C₉H₈ClNO. Вычислено %: С 28.28, Н 2.11, Hg 52.48.

6-изо-пропил-3-(β-хлормеркурэтил)-бенз[с]изоксазола (171).



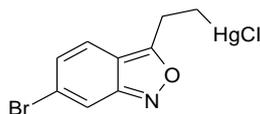
Выход 2.8 г (67%), т. пл. 141°C (из смеси этанол-эфир). Спектр ПМР (δ, м.д.): 1.18 д (6H, CH(CH₃)₂), 2.17 м (2H, CH₂HgCl), 2.83 сп (10H, CH(CH₃)₂), 3.53 м (2H, CH₂-CH₂HgCl), 7.14-7.68 м (3H, Аг) (см, также приложение, рис. 16). Найдено %: С 33.53, Н 3.59, C₁₂H₁₄ClHgNO. Вычислено %: С 33.97, Н 3.33. 6-

трет-бутил-3-(β-хлормеркурэтил) бенз[с]изоксазола (172).



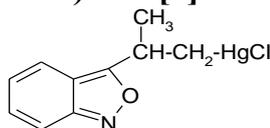
Выход 3г. (69%), т.пл. 118⁰С (из смеси этанол-эфир). Спектр ПМР (δ, м.д.): 1.27 с (9H, CH(CH₃)₂), 2.23 м (2H, CH₂HgCl), (2H, CH₂CH₂HgCl), 7.11-7.73 м (3H, Аг). Найдено %: С 35.11, Н 3.77. С Н ClHgNO. Вычислено %: С 35.62, Н 3.68.

6-Бром-3-(β-хлормеркурэтил)бенз[с]изоксазола (173),



Выход 2.85 г (62%), т. пл. 148°C (из СС1₄). Спектр ПМР (δ, м.д.): 2.31 м (2Н, CH₂HgCl), 3.73 м (2Н, CH₂CH₂HgCl), 7.07-7.83 м (3Н, Аг). Найдено %: С 23.59, Н 1.51. С₉Н₇ВгНгНО. Вычислено %: С 23.44, Н 1.53.

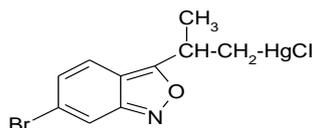
3 β- Хлормеркуризопропил)бенз[с]изоксазола (174).



Выход 58%, т. пл. 142°C (из спирта). Спектр ПМР (δ, м.д.): 1.22 д (CH₃), 2.33 т (CH₂HgCl), 2.42-3.28 м (1Н, CHCH₂HgCl), 7.41-7.62 м С₆Н₄). Найдено %: С 29.37, Н 2.72, С₁₀Н₁₀Сl НО. Вычислено %: С 29.50, Н 2.86.

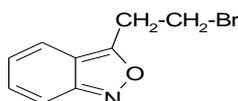
6-Бром- 3-(β- хлормеркуризопропил)бенз[с]изоксазола (175).

Выход 2.76 г (60%), т. пл. 164 °С (из СС1₄). Спектр ПМР (δ, м.д.): 1.35 д (CH₃), 2.28 м (2Н, CH₂HgCl), 2.25-285 м (1Н, CHCH₂HgCl), 7.07-7.83 м (3Н, Аг). Найдено %: С 23.59, Н 1.51. С₁₀Н₉ВгНгНО. Вычислено %: С 24.34, Н 2.23.



3-(β-Бромэтил)бенз[с]изоксазола (179).

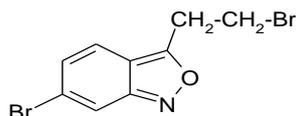
Выход 2.2 г (97%), т. пл. 50°C (из смеси эфира и пентана 1:1). Спектр ПМР (δ, м.д.): 3.41т (CH₂CH₂Вг), 3.59 т (CH₂Вг), 7.40-7.61 м (4Н, С₆Н₄). Найдено %: С 47.59, Н 3.39. С₉Н₈ВгНО. Вычислено %: С 47.79, Н 3.56.



6-Бром-3-(β-бромэтил)бенз[с]изоксазола (180).

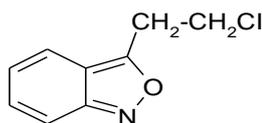
Выход 2.7 г (89%), т. пл. 36°C (из смеси спирта и пентана 1:1). Спектр ПМР (δ, м.д.): 3.71 с (4Н, CH₂CH₂Вг), 7.01-7.97 м (3Н, С₆Н₃) (см. также с. ,

рис. 10). Найдено %: С 35.64, Н 2.29. $C_9H_7Br_2NO$. Вычислено %: С 35.44, Н 2.31.



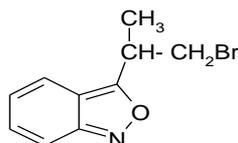
3-(β-Хлорэтил)бенз[с]изоксазола (182).

Выход 1.5г. (81%) масло. Спектр ПМР (δ , м.д.): 3.69с (4Н, CH_2CH_2Br), 7.00-7.93 м (4Н, C_6H_4). Найдено %: С 59.47, Н 4.29. C_9H_8ClNO . Вычислено %: С 59.66, Н 4.42



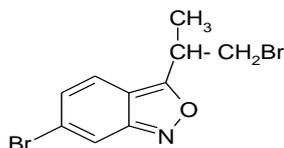
3- (β- Бромизопропил)бенз[с]изоксазола (184).

Выход 2.2 г (97%), т. пл. 71°C (из смеси эфира и пентана 1:1). Спектр ПМР (δ , м.д.): 1.32 д (CH_3), 3.42 т (CH_2Br), 3.44-3.86 т (1Н, $CH CH_2Br$), 7.40-7.61 м (4Н, C_6H_4). Найдено %: С 49.50, Н 3.96. $C_{10}H_{10}BrNO$. Вычислено %: С 50.00, Н 4.16.



6-Бром- 3-(β-бромизопропил)бенз[с]изоксазола (186).

Выход 2.7 г (89%), т. пл. 52°C (из смеси спирта и пентана 1:1). Спектр ПМР (δ , м.д.): .): 1.42 д (CH_3), 3.62 т (CH_2Br), 3.66-3.96 т (1Н, $CH CH_2Br$), 7.01-7.97 м (3Н, C_6H_3) Найдено %: С 37.54, Н 2.69. $C_{10}H_9Br_2NO$. Вычислено %: С 37.62, Н 2.82.



II.5. Аддукты сольвомеркурирования 2-нитрофенилциклопропанов в синтезе 1,4-бенздиазепинонов-2

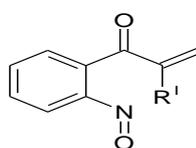
II.5. 1. Дегидрогалогенирования 3-(β -бромэтил)бенз[с]изоксазолов оксидом алюминия

Стандартная методика. Хроматографическую колонку заполняли оксидом алюминия II степени активности (Р 10% водного раствора 9- **10**), элюент - CCl_4 и загружали **10** ммоль исследуемого бенз с изоксазола,

растворенного в минимальном количестве CH_2Cl_2 . Колонку промывали CCl_4 и выделяли соответствующий винилбенз с изоксазола.

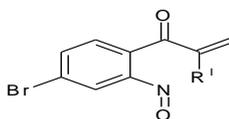
3-Винилбенз[с]изоксазола (191)

Получали по стандартной методике из 2.26 г (10 ммоль) 3-(β-бромэтил)бенз[с]изоксазола (179). Выход 1.42 г (98%), R_f 0.68, масло. Спектр ПМР (δ , м.д.): 5.56 и 6.12 2д (3H,=CH₂), 6.73 д (1H,-CH=), 6.97-7.63 м (4H,C₆H₄). Найдено %; С 74.80, Н 4.34. C₉H₇NO. Вычислено %: С 74.47, Н 4.86. Аналогичным образом из 1.81 г (10 ммоль) 3-(β-хлорэтил)бенз[с]изоксазола (182) получали 1.32 г (92%) винилбенз[с]изоксазола, (191).



6-Бром-3-винилбенз[с]изоксазола (192).

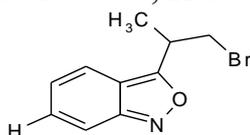
Получали по стандартной методике из 3,05 г (10 ммоль) 6-бром-3-(β-бромэтил)бенз[с]изоксазола (180). Выход 2.0 г (90%), т. пл. 42°C (из смеси эфира и пентана). Спектр ПМР (δ , м.д.): 5.77 и 6,26 2д (2H,=CH₂), 6.73 д (1H,-CH=), 7.15-7.84 м (3H.C₆H₃). Найдено %: С 48.50, Н 2.52. C₉H₆BrNO. Вычислено %:С 48.23.Н 2.70.



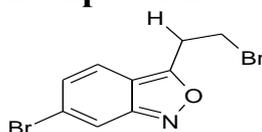
3-Изопропенилбенз[с]изоксазола (193).

Получали по стандартной методике из 2.26 г (10 ммоль) 3-(β-бромизопропенил)бенз[с]изоксазола (184).

Выход 1.40 г (95%), R_f 0.68, масло. Спектр ПМР (δ , м.д.): 5.52 и 5.90 2д (2H,=CH₂), 6.70 д (3H,-CH₃), 6.96-7.62 м (4H,C₆H₄). Найдено %; С 74.95, Н 5.64. C₁₀H₉NO. Вычислено %: С 75.47, Н 5.66.



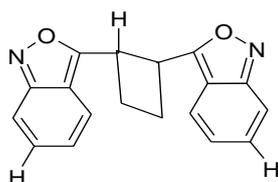
6-Бром-3-изопропенилбенз[с]изоксазола (192).



Получали по стандартной методике из 3,05 г (10 ммоль) 6-бром-3-(β-бромэтил)бенз[с]изоксазола (180). Выход 2.0 г (90%), т. пл. 41°C (из смеси эфира и пентана). Спектр ПМР (δ, м.д.): 5.70 и 6,26 2д (2H,=CH₂), 6.52д. (3H -CH₃), 7.15-7.84 м (3H.C₆H₃). Найдено %: С 50.50, Н 3.48. C₁₀H₈BrN₀. Вычислено %:С 50.42, Н 3.36.

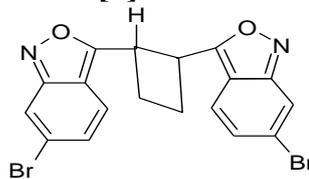
**II.5. 2. [2+2] Циклоприсоединение 3-винилбенз[с]изоксазолов
транс-1,2-Бис-(бенз[с]изоксазолил-3)циклобутан (196).**

В колбу поместили 2.9 г (20 ммоль) 3- винилбенз[с]изоксазола (191), колбу продували азотом и оставили на 168 часов на свету. После хроматографированием на колонке с водной кремневой кислотой выделяли 0.5 г. (18%) исходного соединения (191) (элюент - ССl₄), затем заменив ССl₄ на смесь ССl₄:СНCl₃(1:1) выделяли 2 г (70%) циклобутана (196). R_f0.32, т. пл. 101°C (из смеси эфира и петролейного эфира 1:5).



Спектр ПМР (δ, м.д.): 2.36-2.95 м (4H, 2CH₂ цикло бутановых), 4.44 т (2H, 2CH цикло бутановых), 6.65-7.70 м (8H, 2C₆H₄). Найдено %: С 74.57, Н 4.82, N 9.40. C₁₈H₁₄N₂O₂. Вычислено %: С 74.46, Н 4.86, Н 9.64.

транс-1,2-Бис-(6-бромбенз[с]изоксазолил-3)циклобутан (197).

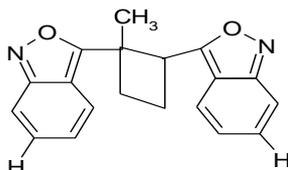


Получали, как описано выше, из 2.24 г 6-бром-3-винилбенз[с]изоксазола (192). Выход 1.5 г (67%), т. пл. 163°C (из этанола). Спектр ПМР (δ, м.д.): 2.34-2.96 м (4H, 2CH₂), 4.35-4.74 г.(2H, 2CH), 6.95 д (1H, H⁴), 7.30 д (1H, H⁵), 7.76 с (1H, H⁷) Найдено %: С 48.34, Н 2.62, N 6.18. C₁₈H₁₂Br₂N₂O₂. Вычислено %: С 48.21, Н 2.68, N 6.24.

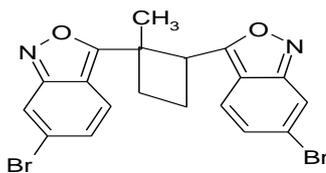
транс-1,2-диметил-транс-1,2-Бис-(бенз[с]изоксазолил-3)

циклобутан (198)

Получали, как описано выше, из 3,18г 3-изопропенилбенз[с]изоксазола (193). Выход выделяли 2 г (70%) циклобутана (198). R_f 0.32, т. пл. 110°C (из смеси эфира и петролейного эфира 1:5). Спектр ПМР (δ , м.д.): 2.36-2.95 м (4H, 2CH₂ циклобутановых), 4.44 т (2H, 2CH циклобутановых), 6.65-7.70 м (8H, 2C₆H₄). Найдено %: С 75.56, Н 5.72, N 9.20. C₂₀H₁₈N₂O₂. Вычислено %: С 75.74, Н 5.66, N 8.80.



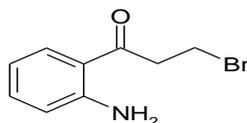
транс-1,2-диметил - транс-1,2-Бис-(6-бромбенз[с]изоксазолил-3) циклобутан (199).



Получали, как описано выше, из 2.38 г 6-бром-3-винилбенз[с]изоксазола (192). Выход 1.5 г (67%), т. пл. 170°C (из этанола). Спектр ПМР(δ , м.д.): 2.32-2.94 м (4H, 2CH₂), 4.35-4.74 г. (2H, 2CH), 6.95 д (1H, H⁴), 7.30 д (1H, H⁵), 7.76 с (1H, H⁷) Найдено %: С 50.34, Н 3.42, N 6.10. C₁₈H₁₂Br₂N₂O₂. Вычислено %: С 50.42, Н 3.36, N 5.88.

II.5. 3. Восстановление бенз[с]изоксазолов в соответствующие 2-аминокетоны

1-(2-Аминофенил)-3-бромпропан-1-он (195).

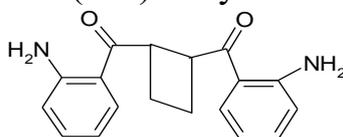


К смеси 75 мл ледяной уксусной кислоты и 0,33 моль восстановленного железа при перемешивании добавляли 2.26 г 3-(-бромэтил)бенз[с] изоксазола (179) в 35 мл этилового спирта нагревали до 40°C и перемешивали 2 часа. Смесь охлаждали до 20°C, выливали в 100 мл воды, нейтрализовали

насыщенным раствором соды продукт реакции экстрагировали эфиром, промывали водой и сушили CaCl_2 . Упарив растворитель, получали) получали 1.4 г (63%) соединения (195). Температура плавления 72°C (из смеси эфир-гексан). ИК-спектр (ν , см^{-1}), 3450 (NH_2), 1690 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ПМР (δ , м.д.): 3.34-3.94 м (4Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 6.40 с (2Н, NH_2), 6.76 м (2Н, $\text{H}^{3,5}$ ароматические), 7.30 д (1Н, H^3), 7.80 д (1Н, H^4). Найдено %. С 47.60, Н 4.35, N 6.20. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrNO}$. Вычислено %: С 47.37, Н 4.41, N 6.13.

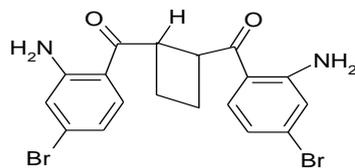
транс-1,2-Бис-(2-аминобензоил)циклобутан (200).

По описанной выше методике из 0.7 г транс-1,2-бис-(бенз[с]-изоксазолил-3) циклобутана (196) получали 0.6 г (85%) соединения (200).



Температура плавления 131°C (из смеси пентан-эфир 5:1). Спектр ПМР (δ , м.д.): 4.44 т (2Н, 2СН циклобутановых), 6.30 с (4Н, 2 CH_2), 6.82 д (4Н, $\text{H}^{3,5}$ -аромат.), 7.20 д (2Н, 2 H^6 аромат.), 7.83 д (2Н, 2 H^4 ароматические). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3470 и 3445 ($-\text{NH}_2$), 1695 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено %. С 73.20, Н 8.50, N 9.66. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 73.45, Н 8.39, N 9.51.

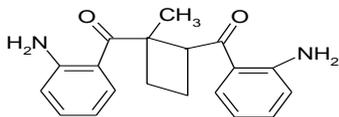
Транс-1,2-Бис-(2-амино-6-бромбензоил)циклобутан (201). По описанной выше методике из 0.7 г транс-1,2-бис-(бенз[с]-изоксазолил-3) циклобутана (197) получали 0.6 г (85%) соединения (201), т. пл. 191°C (из смеси пентан-эфир 5:1).



Спектр ПМР (δ , м.д.): 4.44 т (2Н, 2СН циклобутановых), 6.30 с (4Н, 2 CH_2), 6.82 д (4Н, $\text{H}^{3,5}$ -аро.), 7.20 д (2Н, 2 H^6 аро.), 7.83 д (2Н, 2 H^4 аро). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3470 и 3445 ($-\text{NH}_2$), 1695 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено %. С 47.32, Н 3.50, N 6.26. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 47.79, Н 3.54, N 6.20. 452

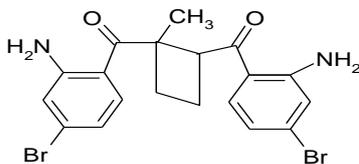
**Транс-1,2-Диметил-транс-1,2-бис-(2-аминобензоил)
циклобутан (202).**

По описанной выше методике из 0.8 г транс-1,2-бис-(бенз[с]-изоксазолил-3) циклобутана (198) получали 0.64 г (80%) соединения (202), т. пл. 150°C (из смеси пентан-эфир 5:1).



Спектр ПМР (δ , м.д.): 1.90 с (6H, 2CH₃), 6.30 с (4H, 2CH₂ циклобутановых), 6.80 д (4H, H^{3,5}-аромат.), 7.22 д (2H, 2H⁶ аромат.), 7.85 д (2H, 2H⁴ аромат.). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3470 и 3445 (-NH₂), 1695 (C=O). Найдено %. С 74.37, Н 6.85, N 8.66. С₂₀Н₂₂Н₂О₂. Вычислено %: С 74.53, Н 6.83, N 8.70. С₂₀Н₂₂Н₂О₂. 322 С 74.53 Н 6.83 N 8.70

**Транс-1,2-диметил-транс-1,2-бис-(2-амино-6-бромбензоил)
циклобутан (203).**



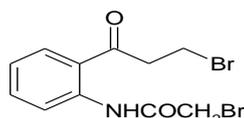
По описанной выше методике из 1.45 г транс 1,2-бис-(6-бромбенз[с]-изоксазолил-3)циклобутана (199) получали 1.16 г (80%) соединения (203), т. пл. 211°C (из смеси пентан-эфир 5:1). Спектр ПМР (δ , м.д.): 2.10 с (6H, 2CH₃), 6.30 с (4H, 2CH₂), 6.82 д (4H, H^{3,5}-ароматические), 7.20 д (2H, 2H⁶ ароматические), 7.83 д (2H, 2H⁴ ароматические). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3470 и 3445 (-NH₂), 1695 (C=O). Найдено %. С 73.20, Н 8.50, N 9.66. С₂₀Н₂₀Вг₂Н₂О₂. Вычислено %: С 50.00, Н 4.17, N 5.83

**П.5.4. Ацилирование орто-аминокетонов хлор ангидридом
бромуксусной кислоты**

1-(N-Бромацетил-2-аминофенил)-3-бромпропан-1-он (207).

К раствору 2.28 г (0.01 моль) 1-(2-аминофенил)-3-бромпропан-1-она (195). в 100 мл диоксана при 10° добавляли одновременно 4.7 г (0.03 моль)

хлор ангидрида бромуксусной кислоты и 10 мл 3н. раствора едкого натра. Реакционную смесь перемешивали 1 час (реакционная среда должна быть нейтральной или слабощелочной) при 10°C, выливали в ледяную воду, экстрагировали хлористым метиленом, промывали водой, сушили сульфатом магния, упарили растворитель, остаток хроматографировали на колонке с водной кремневой кислотой (элюент СНС1₃-СС1₄ 1:1).

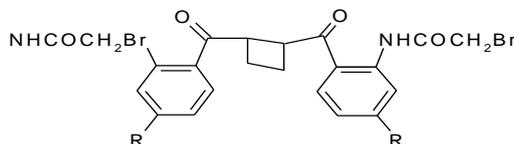


Выход 1.8 г (53%), т. пл. 101° (из спирта). Спектр ПМР (δ, м.д.): 3.72 м (4Н, CH₂CH₂Br), 3.98 с (2Н, CH₂CO), 7.12-8.71 м (4Н, С₆Н₄), 12.13 с (1Н, NH) (см. также приложение, рис. 21). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1655 (C=O), 1690 (C=O), 3215 (N-H). Найдено %: С 37.54, Н 3.37, N 4.09. С₁₁Н₁₁Br₂NO₂. Вычислено %: С 37.83, Н 3.17, N 4.01.

**транс-1,2-Бис-(N-бромацетил-2-аминобензоил)-
циклобутан (209).**

По описанной выше методике из г ацетофенона (200) получали 3.6 г (68%) соединения (209), т. пл. 171°C (из спирта).

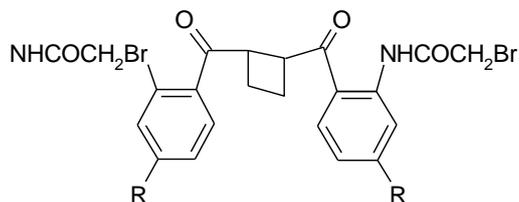
Спектр ПМР (δ, м.д.): 2.17-2.66 м (4Н, 2СН₂ циклобутановых), 4.07 с (4Н, 2СН₂CO), 4.67 т (2Н, 2СН циклобутановых), 7.13-8.68 м (8Н, 2С₆Н₄), 12.42 с (2Н, 2NH). ИК-спектры (ν, см⁻¹): 1650 (C=O), 1685 (C=O), 3187 (N-H). Найдено %: С 49.53, Н 3.64, N 5.37. С₂₂Н₂₀Br₂N₂O₄. Вычислено %: С 49.26, Н 3.75, N 5.22.



**транс-1,2-Бис-(N-бромацетил-2-амино-6-бромбензоил)
циклобутан (210).**

По описанной выше методике из 2.52 г ацетофенона (201) получали 2.2 г (60%) соединения (210). температура плавления 228°C (из спирта). Спектр ПМР (δ, м.д.): 2.17-2.66 м (4Н, 2СН₂ циклобутановых), 4.07 с (4Н,

2CH₂CO), 4.67 т (211, 2СН циклобутановых), 7.13-8.68 м (6Н, 2С₆Н₄), 12.42 с (2Н, 2NH). ИК-спектры (ν , см⁻¹): 1650 (C=O), 1685 (C=O), 3187 (N-H). Найдено %: С 39.53, Н 2.84, N 4.27. С₂₂Н₂₀Вг₂N₂O₄. Вычислено %: С 39.87, Н 2.72, N 4.23.



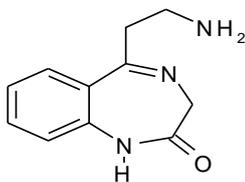
II.5.5. Синтез 1,4-бензодиазепин-2-онов

Транс-1,2-Бис-(1,3-дигидро-2Н-1,4-бензодиазепин-2-он-5-ил)цикло-бутана (213).

Насыщали аммиаком 30 мл метанола и к охлажденному (-10-0°C) раствору добавляли эфирный раствор 0.536 г (0,001 моль) транс-1,2-бис-(N-бромацетил-2-аминобензоил)циклобутана (209). Смесь выдерживали при комнатной температуре 24 часа, растворитель упаривали, остаток хроматографировали на колонке с окисью алюминия II степени активности (элюент - этилацетат и метанол последовательно). Получали 0.3 г (82%) бензодиазепинона (213). Т. пл. 149°C (из смеси этилацетат-пентан 1:1). Спектр ПМР (δ , м.д.): 1.73-2.54 м (4Н, 2СН₂ циклобутановых), 3.97-4.45 м (6Н, 2СН циклобутановых и 2СН₂С O), 6.97-7.79 м (8Н, 2С₆Н₄), 9.42 с (2Н, 2NH) (см. также приложение, рис. 22). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1690 (C=O), 1615 (C=N), 3215 (N-H). Найдено %: С 70.23, Н 5.59, N 15.00. С₂₂Н₂₀N₄O₂ С 70.95, Н 5.41, N 15.04.

1,3-Дигидро-5-(β -аминоэтил)-2Н-2,4 бензодиазепин-2-она (208).

Получали аналогичным образом из 3.49 г. (0.01 моль) 1-(N-бромацетил-2-аминофеил)-3-бромпропан-1-она (207). Выход 0.45 г (17%), т. пл. 198°C (из этилацетата). Спектр ПМР (δ , м.д.) 2.13 с (2Н, NH₂), 3.07-3.78 м (4Н, СН₂СН₂), 3.90 с (2Н, СН₂СО), 7.06-7.97 м (4Н, С₆Н₄).



ГЛАВА III. ВОЗМОЖНОСТИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АДДУКТОВ РЕАКЦИИ МЕРКУРИРОВАНИЕ АРИЛЦИКЛОПРОПАНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВО ФТОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ

Анализ литературных данных показывает, что реакция Р. Я. Левиной (взаимодействие солей двухвалентной ртути с производными циклопропана) еще недостаточно изучена. В большинстве своем в условиях реакции меркурирования изучалось поведение арилзамещенных циклопропанов или циклопропанов, содержащих в ароматическом кольце и в малом цикле, кроме углеводородных радикалов, электронодонорные заместители. При этом основными были вопросы, связанные с направлением раскрытия циклопропанового кольца, со стерическими результатами этого раскрытия и с выяснением механизма этой реакции.

Очень мало уделялось внимания синтетическим аспектам рассматриваемой реакции, выяснению границ ее применимости в тонком органическом синтезе. Вместе с тем, изучение синтетических возможностей меркурирования в применении к циклопропанам могло бы значительно расширить ассортимент реакций, применяемых в решении одной из главных задач органической химии синтезе новых веществ с потенциально полезными свойствами.

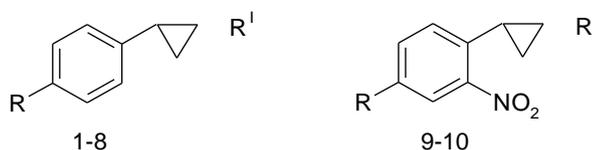
В настоящей работе была поставлена задача провести систематическое изучение реакции меркурирования арилциклопропанов на примере циклопропановых производных, ранее не изучавшихся в этой реакции (1-8), с тем чтобы получить дополнительные данные о механизме этой реакции: о стереохимии присоединения солей ртути к циклопропану и о строении интермедиатов, отвечающих за конечный результат.

Важным аспектом исследований в нашем случае явилось выяснение возможностей использования сольвоаддуктов для получения сложных органических соединений, подход к которым иными путями представляется весьма проблематичным. Особое внимание уделялось превращениям орто-

замещенных арилциклопропанов (9.10), широкие синтетические возможности которых общеизвестны [150-155].

Таблица 2.

1-замещенны-2-фенилциклопропанов (1.-8) и 1-метил-2-орто-нитрофенилциклопропанов (9-10).



Соединения, №	R	R ¹
1	H	цис-СН ₃
2	H	транс-СН ₃
3	H	цис-С ₂ Н ₅
4	H	транс -С ₂ Н ₅
5	СН ₃	цис-С ₂ Н ₅
6	СН ₃	транс -С ₂ Н ₅
7	СН ₃ О	цис-С ₂ Н ₅
8	СН ₃ О	транс -СН ₃
9	H	СН ₃
10	Br	СН ₃

С целью выяснения роли электронных и пространственных факторов на ход меркурирования нами был синтезирован ряд 1-замещенны-2-фенилциклопропанов (1-8) и 1-метил-2-орто-нитрофенилциклопропанов (9-10).

III.1. Меркурирование 1 - алкил-2-арилциклопропанов

Известно, что при действии солей ртути на замещенные циклопропаны разрывается, как правило, связь С-С между наиболее и наименее замещенными углеродными атомами малого цикла, причем сопряженное присоединение осуществляется согласно правилу Марковникова. Поскольку в процессе реакции атом углерода, "принявший" нуклеофила, становится асимметрическим, установление абсолютной конфигурации у этого атома может способствовать выяснению вопроса о строении промежуточных частиц, отвечающих за конечный результат меркурирования, а следовательно, и механизм этой реакции вообще.

Согласно данным Де Пай [79], Уэллетта и Бальсамо [168,182] при сопряженном меркурировании фенилциклопропанов происходит полное обращение конфигурации в месте нуклеофильной атаки; отсюда следует, что интермедиатов, отвечающим за стереохимический результат, является несимметричный ион гомомеркурия. Что касается п-толил- и п-анизилциклопропаны, то при изучении их поведения в реакции Левиной [34] стереохимия атома углерода не устанавливалась и по этой причине не обсуждалось влияние электродонорных заместителей на строение промежуточно образующихся в этих случаях меркуриниевых ионов.

Вместе с тем очевидно, что влияние природы заместителей на процесс стабилизации карбениевый ионов, развивающихся при меркурировании фенилциклопропанов, может играть важную, если не решающую роль, при формировании стереохимического результата сольвомеркурирования. В связи с этим мы провели систематическое исследование поведения 1,2-дизамещенных арилциклопропанов(1-10) в реакции Левиной.

Как известно, 1,2-дизамещенных циклопропаны способны существовать в виде геометрических изомеров. Поскольку оказалась, что в ряде случаев последние отличаются по поведению в реакции меркурирования, было очень важно правильно отнести их к цис- или транс- ряду.

Химические методы установления конфигурации углеводородов и трудоемки в исполнении требуют, как правило, довольно больших количеств исследуемого вещества, которое к тому же безвозвратно теряется. Примером может служить доказательство строения стереоизомеры 1,2-дифенилциклопропанов озонированием [202].

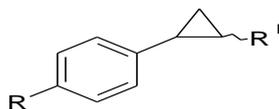
Ранее установление конфигурации геометрических изомеров обычно производилось на основании "правила Ауверса- Скита", согласно которому изомерам с более низким значением констант (т. кип., показатель преломления, удельный вес) приписывалась транс-конфигурация. Однако авторами [203] было установлено, что указанное правило далеко не всегда соблюдается, особенно, в ряду фенилциклопропанов

В то же время бурно развивающиеся спектроскопические методы не страдают отмеченными выше недостатками - они позволяют надежно и быстро определить конфигурацию циклопропанов. Для этой цели широко использовались спектры комбинационного рассеяния [203], УФ спектры [204], ИК спектры [205], спектроскопия ЯМР ^1H [206] и ^{13}C [207].

Отнесение к цис и транс-ряду полученных нами стереоизмерных 1,2-дизамещенных циклопропанов было сделано на основании корреляции констант с приведенными в литературе для аналогичных структур, а также по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C (см. табл.3 и 4).

Таблица 3.

Спектры ПМР некоторых 1,2- дизамещенных циклопропанов общей формулы



Соединения				Химические сдвиги, δ -, м. д.			
№	Изомер	R^1	R	H_1	H_2	H_3	ArH
1	цис	CH_3	H	1,12м	2,05м	0,64м	7,10с
2	транс	CH_3	H	0,91м	1,51м	0,62м	6,66-6,80м
3	цис	C_2H_5	H	а	1,78-2,13м	б	7,20с
4	транс	C_2H_5	H	б	1,08-1,56м	б	6,92-7,20м
5	цис	C_2H_5	CH_3	б	1,76-2,12м	б	7,00с
6	транс	C_2H_5	CH_3	б	1,12-1,58м	б	6,72-7,08м
7	цис	CH_3	CH_3O	1,02м	1,58-1,92м	0,65м	6,12-6,70дд
8	транс	CH_3	CH_3O	0,93м	1,22-1,58м	0,71м	6,5-6,9дд

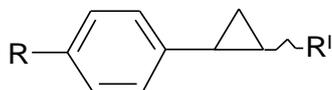
- а) Химические сдвиги для R и R^1 не приводятся
 б) Перекрываются с сигналами алифатических протонов (R)

Как видно из таблица 3, в спектрах ПМР сигналы метановых протонов циклопропанового кольца цис-изомеров находятся в более слабом поле, чем сигнал соответствующих протонов в транс- изомерах. Интересно, что сигналы ароматических протонов транс-изомеров всегда имеют (табл.3) сравнительно более сложный вид, тогда как для всех цис- изомеров

изученных нами циклопропанов характерен узкий синглет (см. приложение, рис 1,2).

Таблица 4.

Химические сдвиги ядер ^{13}C некоторых 1,2-дизамещенных циклопропанов общей формулы)



Соединения				Химические сдвиги ^{13}C , δ -, м.д. (CDCl_3 , TMS)						
№	изомер	R^1	R	C_1	C_2	C_3	C_5	C_0	C_m	C_p
1	цис	CH_3	H	13,00	20,70	10,51	138,82	127,60	128,59	124,84
2	транс	CH_3	H	18,62	23,80	17,36	143,40	125,90	127,88	125,10
3	цис	C_2H_5	H	20,68	20,68	8,96	139,10	127,74	128,60	125,4052
4	транс	C_2H_5	H	22,52	25,24	15,68	143,60	125,28	127,96	124,88
5	цис	C_2H_5	CH_3	20,62	20,62	9,26	136,38	127,35	128,86	125,56
6	транс	C_2H_5	CH_3	22,62	25,14	15,70	134,76	125,25	128,42	125,18
7	цис	CH_3	CH_3O	13,42	19,84	10,56	130,72	113,73	129,30	157,42
8	транс	CH_3	CH_3O	18,776	23,10	167,87	135,42	113,35	126,32	157,24

- а). Химические сдвиги ^{13}C для R и R^1 - не приводятся;
 б). Отнесение C_0 , C_m , C_p сделано по данным работы [184]

Основным критерием отнесения 1,2- дизамещенных циклопропанов к цис-и транс-ряду по спектрам ЯМР ^{13}C (табл.4) во всех случаях является химический сдвиг атомов углерода циклопропанового кольца (C_1 , C_2 и C_3): для всех указанных атомов углерода химические сдвиги всегда больше для транс-, чем для цис-изомеров (табл.4). Такая же закономерность была найдена в работе [207] для 1-замещенных-2-фенилциклопропанов с иными заместителями.

При изучении поведения 1-алкил-2-арилциклопропанов (1-8) в различных условиях меркурирования (см.табл.5, б) было еще раз подтверждено, что степень конверсии исходных субстратов (иными словами скорость меркурирования) зависит как от активности ртутной соли (природы

против иона соли), так и от используемого растворителя (диэлектрическая проницаемость, сольватация, нуклеофильная активность). Так, сольвомеркурирование транс-1-этил-2-фенилциклопропана (4.) ацетатом ртути в метаноле протекает лишь на 10%, а с использованием нитрата ртути в том же растворителе и за тот же период времени указанный углеводород реагирует уже на 75% (см. табл. 6). Далее степень конверсии 1,2-дизамещенных циклопропанов при меркурировании во всех случаях растет при использовании различных растворителей в следующей последовательности: метанол > уксусная кислота > муравьиная кислота (табл. 5, 6).

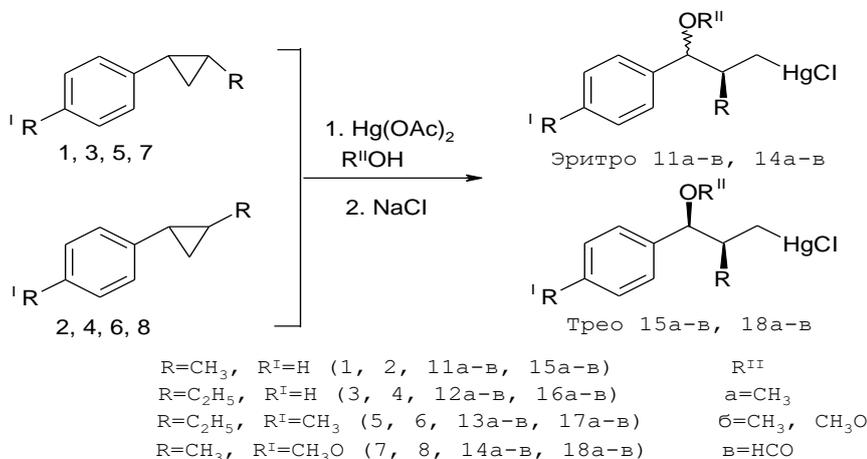
Как оказалось, природа заместителя, расположенного в ароматическом ядре исходного 1-алкил-2-арилциклопропана, также в значительной степени влияет на процесс присоединения соли ртути к циклопропановую кольцо. Например, 1-этил-2-(4-анизил) циклопропан (7) с высоким выходом дает продукты сольвомеркурирования и в метаноле, и в уксусной кислоте (и тем более в муравьиной); причем во всех случаях без использования катализатора (хлорной кислоты).

В отличие от этого 1-метил-2-(4-толил) циклопропан (5) в метаноле и уксусной кислоте в отсутствие катализатора дает аддукты с низкими выходами, хотя с добавкой хлорной кислоты или с использованием в качестве растворителя муравьиной кислоты степень конверсии углеводорода (5) также становится высокой (см. табл. 5, 6).

Из результатов, полученных при изучении меркурирования 1-алкил-2-арилциклопропанов (1-8) наиболее интересными представляются то что раскрытие малого цикла всегда протекает по связи C₂-C₃ в результате атаки электрофила наименее замещенного атома углерода три метиленового кольца, [282-284] а нуклеофиль на завершающей стадии меркурирования присоединяется к тому атому углерода, на котором формирующийся положительный заряд может быть более эффективно делокализован и во вторых во всех изученных условиях реакции цис-изомеры 1,2-дизамещенных

циклопропанов (1,3,5,7) реагировали медленнее, чем соответствующие транс-изомеры (2,4,6,8).

Схема 59

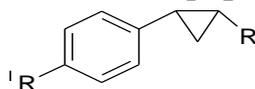


Причем разница в реакционной способности была столь велика, что за время достаточное для того, чтобы в принятых условиях транс-изомеры прореагировали полностью, цис-соединения практически не изменялись. Этот результат, вообще говоря, оказался неожиданным, поскольку данные по меркурированию геометрических изомеров замещенных циклопропанов, полученные до наших работ, свидетельствовали об обратном - цис-соединения легче давали меркурисольвоаддукты, нежели соответствующие транс-изомеры независимо от условий меркурирования 1,2-дизамещенные циклопропаны (1-8) образовывали диастереомерные смеси аддуктов-соответствующие производные *эритро*-(11.а-в-14.а-в) и *трео*- (15.а-в-18.а-в)-ряда (см. уравнение и табл.5, 6).

Важно отметить, что практически во всех случаях при использовании метанола в качестве растворителя меркурирование протекает с высокой степенью стерео селективности (до 95%, см. табл. 5 и 6) независимо от конфигурации исходного циклопропана. Степень стерео селективности значительно снижается при проведении реакции в уксусной кислоте, по существу образуются равнокомпонентные смеси диастереомерные продуктов присоединения (см. табл.5, 6).

Таблица 5.

Результаты меркурирования *цис*-1,2-дизамещенных циклопропанов
общей формулы:



№ сое дин	R	R ¹	Условия реакции		Продукт раскрытия малого цикла			Вернув ший.
			Соль Hg	Растворит ель	трео	эритро	выход	Исход.
1	CH ₃	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	88	12	92	5
1	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	91	9	87	10
1	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	AcOH ^{a)}	56	44	94	4
1	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	52	48	95	3
3	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	95	5	78	18
3	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	AcOH ^{a)}	70	30	86	11
3	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	52	38	92	4
3	C ₂ H ₅	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	90	10	87	9
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	75	25	87	10
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	AcOH ^{a)}	60	40	94	3
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	HCOOH	57	43	96	-
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	73	27	90	6
7	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	60	40	74	21
7	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	AcOH	50	50	91	5
7	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	HCOOH	50	50	100	-

а) Реакция проводилась в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты.

Из данных таблиц 3 и 4 видно, что стерео селективность реакции снижается как для *цис*, так и для *транс*-1-алкил-2- арилциклопропанов, если в ароматическом ядре исходного соединения появляются электронодонорные группы. При этом в случаи *цис*-(7) и *транс*-(8)-анизилциклопропаны некоторое преобладание количества одного из диастереомеров наблюдается лишь при проведении реакции в метаноле. Во всех других случаях из

указанных соединений (7,8) образуется смесь равных количеств трео- и эритро-изомеров (см .табл. 5, 6).

Строение образующихся в каждом случае диастереомеров легко устанавливалось сравнением соответствующих сигналов атомов водорода в спектрах ПМР либо ртутных аддуктов, либо продуктов Бромдемеркурирование или восстановления последних. Отнесение соответствующих меркурисольвааддуктов к эритро-и трео-ряду осуществляли на основании сравнения спектральных характеристик (ПМР, ЯМР ^{13}C) полученных нами индивидуальных диастереомеров с данными, приведенными для подобных структур в литературе [208].

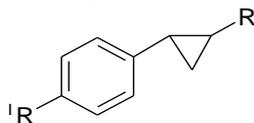
Отнесение соединений (11а-в -14а-в) и (15а-в - 18а-в) к эритро- и трео-ряду сделано на основании величин химических сдвигов протонов при атоме углерода, связанном с асимметрическим центром. Известно [208], что эти химические сдвиги для трео-изомеров больше, чем для эритро-изомеров.

Рассчитанные нами константы спин-спинового взаимодействия $J -\text{H}_1 -\text{H}_2$ показывают, что они во всех случаях для эритро-изомера больше чем для трео- изомера. Однако не во всех случаях разница между ними достаточно велика, чтобы сделать отнесение к эритро- и трео-ряду. В связи с этим соотношение количеств диастереомеров эритро-и трео-ряда в продуктах меркурирования определено на основании интегральной интенсивности сигналов (HR_{11} и H_3),химические сдвиги которых для трео-изомера всегда больше, чем для эритро-изомера. Провести отнесение к диастереомеров по спектрам ЯМР ^{13}C невозможно, так как химические сдвиги углерода чувствительны к заместителям.

Подводя итоги обсуждения результатов меркурирования 1,2-дизамещенных фенилциклопропанов, следует более подробно остановиться на неожиданно высокой (относительной) устойчивости цис-1-алкил-(1, 3, 5, 7)-2-фенилциклопропанов к действию меркурирующего агента.

Таблица 6.

Результаты меркурирования транс-1,2-дизамещенных циклопропанов общей формулы:



№ соед	R	R ¹	Условия реакция		Состав реакционной смеси, %			
			Соль Hg	растворитель	Продукт раскрытия малого цикла			Вернувшись исходное
					трео	эритро	выход	
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	5	95	15	82
2	CH ₃	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	15	85	83	12
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	18	82	91	6
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	32	68	34	61
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	40	60	100	-
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	44	56	100	-
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	4	96	10	87
4	C ₂ H ₅	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	8	92	75	22
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	10	90	80	17
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	30	70	18	79
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	30	70	92	5
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	48	58	100	-
6	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	28	72	32	67
6	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	30	70	90	66
6	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	30	70	100	64
6	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	AcOH	32	68	56	63
6	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	AcOH	46	54	100	-
6	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	HCOOH	48	52	100	-
8	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	40	60	80	17
8	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	AcOH	50	50	100	-
8	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	HCOOH	50	50	100	-

а) Реакция проводилась в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты

Этот факт можно было бы считать аномальным, принимая во внимание многочисленные данные, касающиеся раскрытия малого цикла в

геометрических изомерах замещенных циклопропанов, в том числе под действием солей ртути [41,61,79] из которых следует, что всегда относительная скорость реакции цис-изомеров выше, чем для соответствующих транс-изомеров. И мы одно время даже были вынуждены сомневаться, правильно ли сделали отнесение изомеров 1,2-дизамещенных фенилциклопропанов к цис и транс- ряду и, в связи с этим, верно ли наше заключение о меньшей активности цис-изомеров 1,2-дизамещенных фенилциклопропанов сравнительно с транс соединениями.

Объяснение большей устойчивости цис-1,2-дизамещенных циклопропанов, очевидно, следует связать с наличием в рассматриваемых субстратах в качестве одного из заместителей фенильного радикала, способного, как известно, сопрягаться с трехчленным циклом [190, 210] и тем самым влиять на реакционную способность последнего.

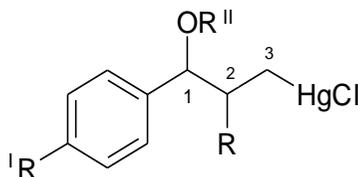
Согласно теоретическим представлениям [41, 79, 127] максимальное взаимодействие между циклопропановым кольцом и *p*-электронами бензольного ядра осуществляется в биссектрисной конформации, которая отличается тем, что плоскость циклопропанового кольца перпендикулярна плоскости бензольного.

При повороте плоскости одного из циклов на 90° получаем симметричную конформацию, в которой взаимное влияние обоих фрагментов минимальное.

По аналогии с фенилциклопропанов в молекулах 1,2-дизалинциленных циклопропанов фенильное кольцо также может занимать относительно трёхчленного цикла два предельных положения.

В. Т. Алексанян и другие [211] рассчитали, что в цис- изомерах из за наличия близко расположенных орто-водородов принадлежащих фенильными и метильными радикалам, конформации очень невыгодны. Для транс-изомера все конформации принципиально возможны.

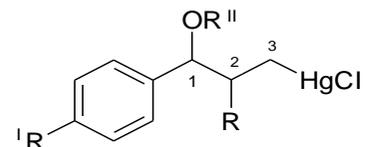
Параметры спектров ПМР соединений общей формулы



Соединения, №	R	R ^I	R ^{II}	Химические сдвиги, δ, м.д.				
				H ₁	H ₂	J H ₁ -H ₂ Гц	H ₃	R ^{II}
11а	CH ₃	H	CH ₃	4.10 д	2.0-2.4 м	7	1.80 д	3.20 с
15а	CH ₃	H	CH ₃	3.71 д	1.95-2.42 м	5	1.70 д	3.15 с
11б	CH ₃	H	CH ₃ CO	5.51 д	2.20-252 м	7	1.80 д	2.00 с
15б	CH ₃	H	CH ₃ CO	5.62 д	2.20-254 м	6	1.70 д	2.10 с
11в	CH ₃	H	HCO	5.63 д	2.20-254 м	7.5	1.90 д	8.00 с
15в	CH ₃	H	HCO	5.72 д	2.20-254 м	6.2	1.60 д	8.10 с
12а	C ₂ H ₅	H	CH ₃	4.14 д	1.90-2.32 т	5.6	1.75 д	3.15 с
16а	C ₂ H ₅	H	CH ₃	4.05 д	1.90-2.32 м	5.5	1.60 д	3.10 с

126	C ₂ H ₅	H	CH ₃ CO	5.65 д	2.10-2.52 м	7	1.70 д	2.00 с
166	C ₂ H ₅	H	CH ₃ CO	5.82 д	2.10-2.52 м	5	1.70 д	2.10 с
12В	C ₂ H ₅	H	HCO	5.71 д	2.10-2.52 м	7.5	1.50 д	8.10 с
16В	C ₂ H ₅	H	HCO	5.92 д	2.10-2.52 м	7	1.70 д	8.20 с
13а	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	4.13 д	2.00-2.52 м	6.5	1.60 д	3.15 с
17а	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	3.96 д	2.00-2.52 м	5	1.90 д	3.10 с
136	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ CO	5.77д	2.00-2.52 м	8	1.70 д	2.35 с
176	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ CO	5.94 д	2.00-2.52 м	6	1.75 д	2.45 с
13В	C ₂ H ₅	CH ₃	HCO	5.85 д	2.10-2.52 м	7.5	1.90 д	8.05 с
17В	C ₂ H ₅	CH ₃	HCO	5.90 д	2.10-2.52 м	6.2	1.70 д	8.10 с
14а	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	3.95 д	2.15-2.52 м	6	1.75 д	3.20 с
18а	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	3.80 д	2.00-2.52 м	5.5	1.60 д	3.20 с
146	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃ CO	5.40 д	2.20-2.64 м	7	1.90 д	2.00 с
186	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃ CO	5.55 д	2.20-2.64 м	6	1.80 д	2.10 с
14В	CH ₃	CH ₃ O	HCO	5.40 д	2.10-2.52 м	8	1.90 д	7.90 с
18В	CH ₃	CH ₃ O	HCO	5.60 д	2.10-2.52 м	7	1.60 д	8.10 с

Спектры RMP 13С ртутьорганических соединений общей формулы:



Сое д, №	R	R ^I	R ^{II}	Химические сдвиги, δ, м.д. (CDCl ₃ , TMC)								
				C ₁	C ₂	C ₃	R	R ^{II}	C	Co	Cm	Cp
11 a	CH ₃	H	CH ₃	87.38	39.17	34.96	19.60	57.07	139.19	126.89	128.32	127.71
15a	CH ₃	H	CH ₃	88.01	39.52	33.17	21.80	56.99	139.29	126.73	128.48	127.94
12a	C ₂ H ₅	H	CH ₃	86.58	45.76	31.49	11.56,26.53	57.03	138.88	126.15	127.73	126.98
16a	C ₂ H ₅	H	CH ₃	85.30	46.42	29.27	11.56,26.73	57.26	140.11	126.45	128.32	127.41
126	C ₂ H ₅	H	CH ₃ CO	87.98	44.86	32.09	11.66,28.49	21.40,170.17	138.51	127.18	129.17	128.85
166	C ₂ H ₅	H	CH ₃ CO	77.33	45.83	30.56	12.05,29.18	21.51	139.44	126.04	129.08	128.25
136	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ CO	77.07	42.75	29.79	9.66,26.34	19.35, 68.19	137.12	127.82	128.22	133.35
176	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ CO	75.28	43.75	28.39	10,03, 27.06	19.45,168.19	136.17	125.04	128.04	134.28
14a	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	87.70	39.09	34.84	19.90,	56.66	130.96	113.76	127.33	159.05
18a	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	87.10	39.43	33.43	21.59	54.97	130.98	113.60	127.89	159.03

Анализ молекулярных моделей показывает, что фенильное ядро в цис-изомерах рассматриваемых 1,2-дизамещенных циклопропанов должно быть выведено из плоскости, удобной для сопряжения (биссектрисной плоскости). Это может приводить к тому, что будет затруднена "передача" электронов по системе сопряжения из ароматического ядра и, следовательно, снижаться активность малого цикла в электрофильной атаке. Наоборот, для транс-1-замещенных-2-фенилциклопропанов ограничивающих сопряжение, пространственные факторы как показывают модели, сняты, и как следствие, активность малого цикла к электрофильной реакции должна быть повышена.

В пользу высказанного предположения о решающей роли арильного заместителя в процессе меркурирования цис- и транс-1,2-дизамещенных фенилциклопропанов косвенно свидетельствует тот факт, что меркурирование цис-1,2-диалкилциклопропанов протекает несравнимо быстрее, чем соответствующих транс-изомеров [41,61,79,122].

III.1.1. Стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурировании 1-алкил-2-арилциклопропанов

Известно, что при сопряженном меркурировании замещенных циклопропанов важную информацию о строении промежуточных частиц может дать стереохимия атома углерода, подвергающегося нуклеофильной атаке на завершающей стадии реакции [127, 209]. В работах, выполненных до наших исследований и посвященных выяснению механизма реакции Левиной, авторы констатировали, что сопряженное меркурирование использовавшихся замещенных циклопропанов осуществляется с полным обращением конфигурации атома углерода, подвергающегося нуклеофильной атаке [212].

Это принималось как одно из доказательств того, что стадии, предшествующей нуклеофильной атаке, отвечает формирование меркуриниевого иона циклического типа (19 или 21), устойчивого до непосредственной атаки нуклеофила. В соответствии с этим положением

сопряженное меркурирование цис-1,2-дизамещенных циклопропанов должно приводить к меркур сольвоаддуктам трео-(19)-ряда, а соответствующих трансизомеров к соединениям эритро-(22)-ряда.

В отличие от ранее [126-127] изученных моделей 1,2-дизамещенных циклопропанов, авторы показали, что фенил и ди фенилциклопропаны всегда образовывали смеси меркур сольвоаддуктов эритро- и трео-ряда, а соотношение образующихся трео- и эритро-изомеров, как было установлено, зависит от строения исходного 1,2-дизамещенного фенилциклопропана, от применяемого растворителя и от природы заместителей, находящихся как в малом цикле, так и в ароматическом ядре [213-217].

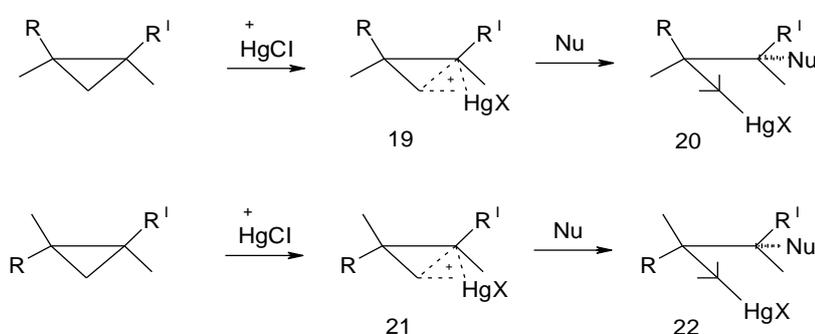


Схема 60

Нам удалось показать [218], что меркурирование цис-1-алкил-2-фенилциклопропанов (1, 3, 5, 7) осуществляется либо с преимущественным или преобладающим образованием меркур сольвоаддуктов трео-ряда, либо с образованием равных количеств трео-и эритро-изомеров. При этом количество трео-изомеров, образующихся из углеводородов (1, 3, 5, 7) всегда превосходило количество эритро-соединений, хотя в ряду использовавшихся растворителей возрастает тенденция к увеличению соотношения трео-эритро-соединений (НСООН, СН₃СООН СН₃ОН, см.табл.5).

Из данных таблицы 9 видно, что наличие в ароматическом ядре 1-алкил-2-фенилциклопропана меток сильной группы приводит практически к выравниванию соотношения образующихся эритро и трео-сольвоаддуктов, хотя при реакции в метаноле все же преимущественно образуется трео-изомер. Примечательно, что в ряду цис-1,2-дизамещенных циклопропанов (1,

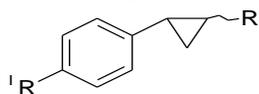
3, 5, 7) при их сольвомеркурировании также наблюдается определенная зависимость указанного состояния от характера заместителя, содержащегося

Интересно отметить, что соотношение количеств образующихся эритро-и трео- сольвоаддуктов может выравниваться в зависимости от природы растворителя, приближаясь к единице, в ряду метанол-уксусная кислота-муравьиная кислота. Что касается транс-изомеров 1,2-дизамещенных фенилциклопропанов (2, 4, 6, 8.), также наблюдается преимущественное образование одного из диастереомеров, только в этом случае эритро-строения (см.табл.5).

При этом найденные для цис-1,2- дизамещенных фенилциклопропанов закономерности характерны также и для указанных транс- производных.

Таблица 9.

Сtereo изомерный состав продуктов сольвомеркурирования 1,2-дизамещенных циклопропанов общей формулы



Соед. №	R	R ^I	Условия реакции, растворитель и соотношение пр. стереоизомеров, %					
			CH ₃ OH		CH ₃ COOH		HCOOH	
			эритро	трео	эритро	трео	эритро	трео
1	CH ₃	H	9	91	44	56	48	52
2	CH ₃	H	95	5	68	32	56	44
3	CH ₃	H	5	95	30	70	38	62
4	C ₂ H ₅	H	96	4	70	30	52	48
5	C ₂ H ₅	CH ₃	25	75	40	60	43	57
6	C ₂ H ₅	CH ₃	72	28	68	32	56	44
7	C ₂ H ₅	CH ₃ O	40	60	50	50	50	50

Таким образом, стереохимический результат превращения 1,2-дизамещенных циклопропанов, в которых в качестве одного из заместителей выступает арильный остаток, в условиях реакции Левиной определяется строением интермедиатов, которое в свою очередь зависит от природы растворителя и от влияния заместителей, находящихся как в ароматическом ядре, так и в малом цикле исходных субстратов.

В разделе 2.1. мы показали, что использование в реакции Левиной в качестве растворителя муравьиной кислоты увеличивает активность ртутной соли как реагента.

III.2. Меркурирование 1-метил-2-(*орто*-нитрофенил)циклопропанов

Известно, что меркур сольвоаддукты, образующиеся в результате реакции *орто*-нитрофенилциклопропанов или *орто*-нитробензилциклопропанов с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте [219-221] с успехом используется в синтезе труднодоступных полифункционализированных металлоорганических соединений. Показано, например, что полученные из *орто*-нитрофенилциклопропанов 1-формилокси-(2-нитрофенил)-3-хлор-меркурпропаны под действием концентрированной серной кислоты с высоким выходом превращаются в 3-хлормеркурзамещенные *орто*-нитрозопропиофеноны, [197], а 1-(2-нитрофенил)-2-формилокси-4-хлор-меркурбутан, являющиеся меркур сольво аддуктами *орто*-нитробензилциклопропанов, в тех же условиях дают 1-(2-нитрофенил)-4-хлормеркур-бутанолы-2 [219]. В обоих случаях получают соединения, синтез которых альтернативными путями представляется весьма проблематичным.

Практически во всех кислотно-катализируемых превращениях меркур-сольвоаддуктов образование циклических ионов N-оксо-3-хлормеркурэтил-бенз[2,1]изоксазолиния (A) и ионов N- оксо-3-хлормеркурэтил-3,4-дигидро-бенз[2,1]оксазиния (B), отвечающих за синтез целевых соединений лишь предполагалось.

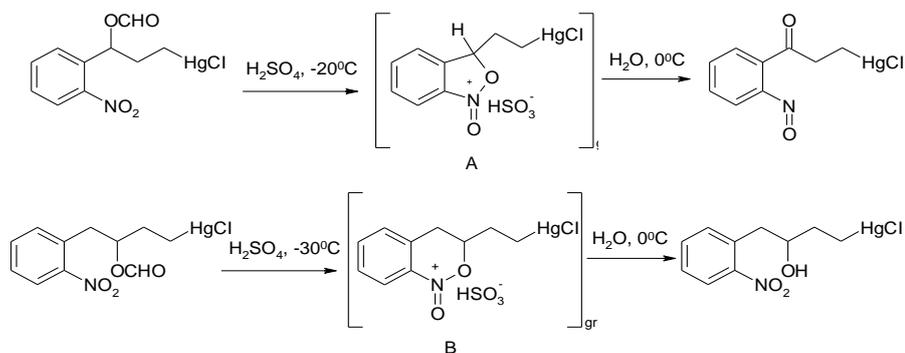


Схема 61

Прямые доказательства генерации циклических интермедиатов (типа **A**, **B**) методами ЯМР ^1H и ^{13}C были получены только для таких ртутьсодержащих ионов, которые относительно медленно протодемеркурировались в использовавшихся сильных кислотах [222 - 227].

В связи с этим получение новых данных о возможностях образования из меркурсолювоаддуктов металлизированных циклических ионов и об их стабильности в растворах сильных кислот, о возможностях изомерных превращений этих ионов, а также их трансформации в неметаллизированных аналоги вследствие протодемеркурирования, имеет важное значение как с практической, так и теоретической точки зрения.

В настоящей работе мы синтезировали меркурсолювоаддукты 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропана (**9**) и 1-метил-2-(4-бром-2-нитрофенил)циклопропана (**10**) и изучили их поведение во фторсульфоновой кислоте.

До настоящего времени реакция электрофильного присоединения солей окиси ртути (II) к трехчленному циклу нитросоединений **9,10** не изучалось, хотя протон катализируемое превращение этих нитрофенилциклопропанов было изучено еще в 1989 году.

В данной работе было установлено, что в условиях, использовавшихся для солювомеркурирования дезактивированных к электрофильной реакции арилциклопропанов [$\text{Hg}(\text{OAc})_2$, HCOOH , 20°C] 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропаны **9,10** * также превращаются в продукты сопряженного присоединения [228-230].

При этом реакция с ацетатом ртути в отличие от кислотно-катализируемого превращения нитросоединений **9,10** осуществляется региоселективно с образованием 1-(2-нитрофенил)-1-формилокси-2-метил-3-лормеркурпропанов (**23a**) и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-формилокси-2-метил-3-хлормеркурпропанов (**23b**), в каждом случае в виде смеси трео- и эритро-изомеров примерно в равных количествах.

По существу, сопряженное присоединение к трехчленному циклу соединений **9,10** осуществляется по правилу Марковникова, но, как мы

полагаем, с нуклеофильным содействием *орто*-нитрогруппы арильного фрагмента раскрытию только связи между незамещенным атомом углерода карбо цикла C³ и атомом C², связанным с *орто*-нитрофенильным заместителем.

Альтернативный вариант образования равных количеств *трео*- и *эритро*-изомеров меркур сольвоаддуктов **23a,b** через открытые металлированные карбениевые ионы бензильного типа (В) нам представляется менее вероятным, поскольку, во-первых, генерация открытых

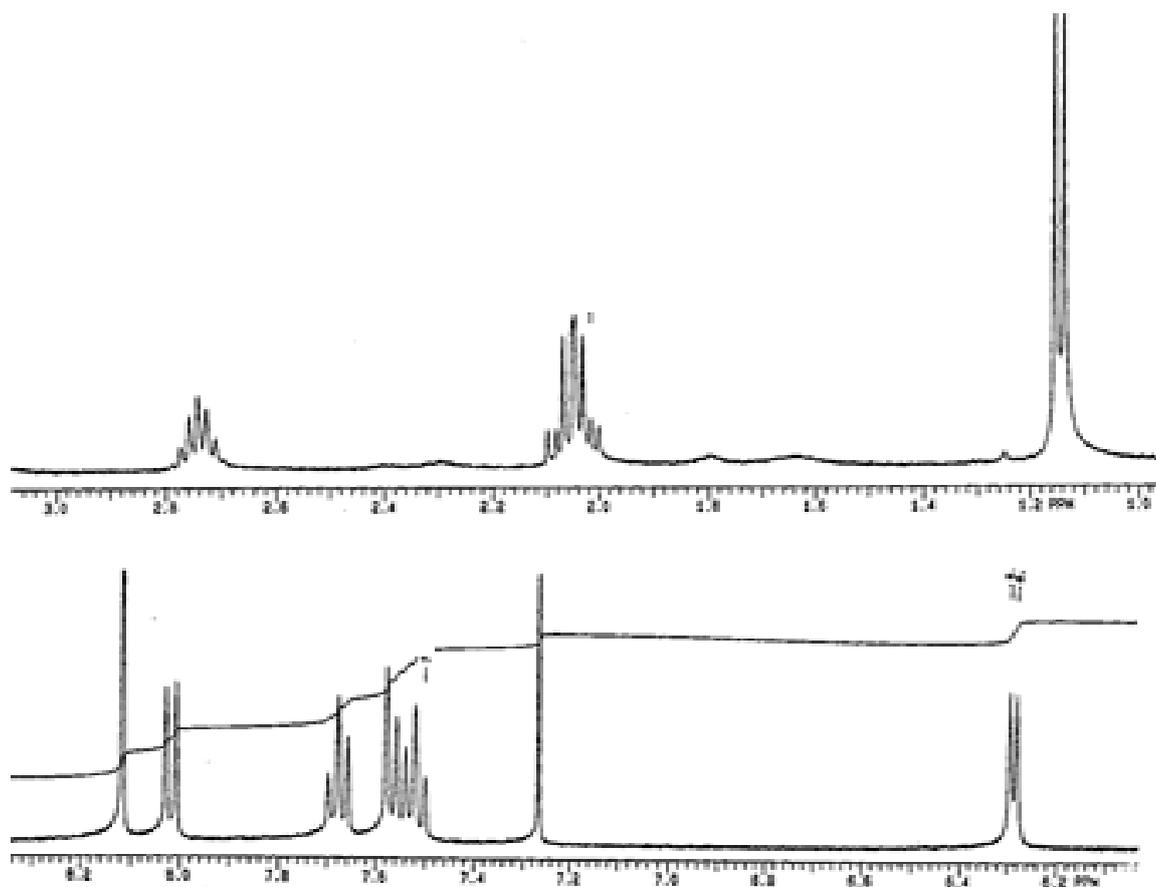


Рис.1. Спектр ПМР *трео*-2-метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропилформата (23b)

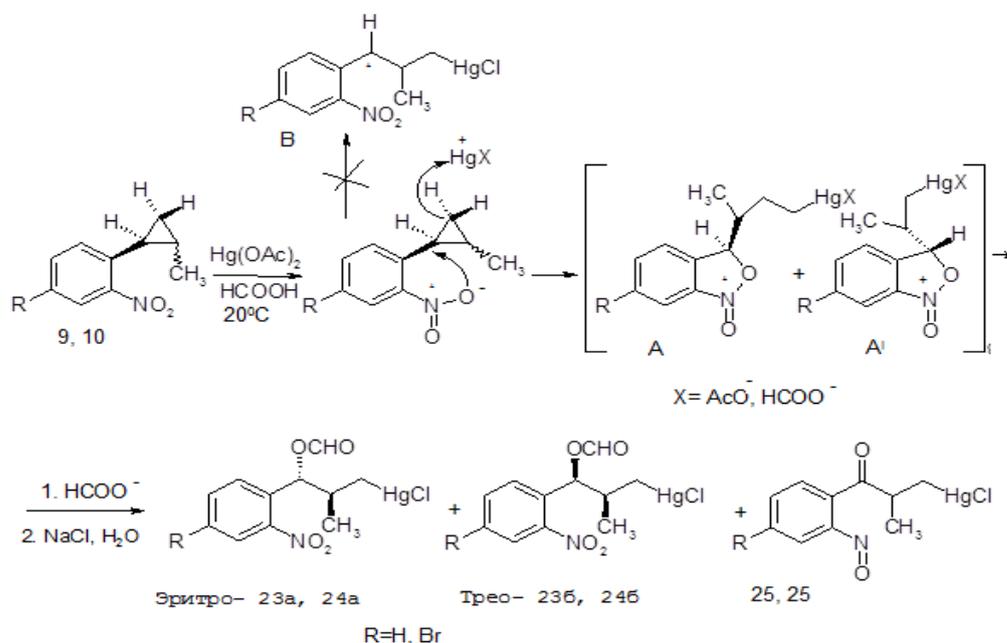
*Использовались смеси *цис*- и *транс*-нитросоединений **9,10**, в которых содержание *транс*-изомеров преобладало.

*В УФ спектре реакционной смеси, полученной при сольвомеркурирования нитросоединения **9**, имелся максимум при 746 нм, характерный для ароматических соединений.

бензил-катионов, содержащих в *орто*-положении бензольного кольца сильные электроноакцепторные заместители, невыгодна энергетически а, во-вторых, открытые β -меркурированные бензил катионы, как известно [249, 253, 256], склонны к образованию из них меркуросодержащих непредельных соединений аллильного типа, способные в принятых условиях легко протодемеркурироваться.

Интересно, что сольвомеркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)-циклопропанов **9,10** в муравьиной кислоте [230, 248, 250, 258] сопровождается образованием минорных количеств меркурированных *орто*-нитрозоацилбензолов (**25, 26**), на что указывает зеленая окраска реакционных смесей, обусловленная, как подтверждено методом УФ-спектроскопии*, наличием нитрозогруппы, связанной с ароматическим ядром. Однако выделить нитросоединений (**25,26**) не удалось, поскольку они по мере образования модифицировались под действием кислоты подобно тому, как это описано в [231].

Схема 62



Примечательно, что процесс образования *орто*-нитрозоацилбензолов при меркурировании 2-нитрофенилциклопропанов носит общий характер, о чем свидетельствуют результаты, полученные ранее при

сольвомеркурирования *орто*-нитрофенилциклопропанов, не содержащих заместителей в малом карбоцикле [232-233].

Важно отметить, что *транс*-1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропаны **9,10** легче вступают в реакцию с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ по сравнению с *цис*-изомерами. Это различие в реакционной способности настолько велико, что вернувшиеся из реакции исходные нитросоединения **9, 10** из-за недостаточного времени для полного их превращения в меркур сольвоаддукты, представляли собой практически *цис*-изомеры нитросоединений **9, 10**.

Подобное различие в поведении геометрических изомеров 1,2-дизамещенных арилциклопропанов отмечалось и ранее при изучении их как в реакциях сольвомеркурирования, так и в реакции с азотистой кислотой [234-237].

Отнесение соответствующих меркур сольвоаддуктов к *эритро*- или *трео*-ряду осуществляли на основании величин химических сдвигов протонов метильных и хлормеркур метильных групп, связанных с асимметрическими атомами углерода, руководствуясь выводами работы [236-237] о том, что химические сдвиги протонов указанных групп в спектрах ЯМР ^1H находятся для *трео*-изомеров в более слабом поле по сравнению с химическими сдвигами *эритро*-изомеров (см. экспериментальную часть).

Таким образом, взаимодействие *о*-нитрофенилциклопропанов (23.,24.) с меркурацетата в муравьиной кислоте протекает по двум направлениям: основное направление – это сопряженное меркурирование, в которой гомомеркуриниевый ион А атакуется нуклеофилом среды (HCOO) и минорное направление, в котором тот же гомомеркуриниевый ион А способен стабилизироваться с участием внутреннего нуклеофила-нитрогруппы.

Образовавшийся в результате этого, циклический ион В. и является предшественником нитрозоацилбензолов (25, 26).

III.2.1 Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов

Примечательно, что процесс образования *орто*-нитрозоацилбензолов при меркурирование 2-нитрофенилциклопропанов носит общий характер, о чем свидетельствуют результаты, полученные ранее при сольвомеркурировании орто-нитробензилспиртов [40,42] и синтез орто-ацилбензолов из орто-нитробензилспиртов и их производных [239].

Принимая во внимания тот факт, что превращения меркур сольвоаддуктов в соответствующие 3-хлормеркурзамещенные *орто*-нитрозоацилбензолов должны протекать через циклические ионы типа бенз [2,1] изоксазолиния [239], были предприняты определённые усилия для получения доказательства их образования из меркур сольвоаддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропана (9) и 1-метил-2-(4-бром-2-нитрофенил)-циклопропана (10) во фторсульфоновой кислоте [238-241].

Следовательно, получение новых данных о возможностях образования из меркур сольвоаддуктов металлизированных циклических ионов и об их стабильности в растворах сильных кислот, о возможностях изомерных превращений этих ионов, а также их трансформации в неметаллизированных аналоги вследствие протодемеркурирования, имеет важное значение как с практической, так и теоретической точки зрения [307-308].

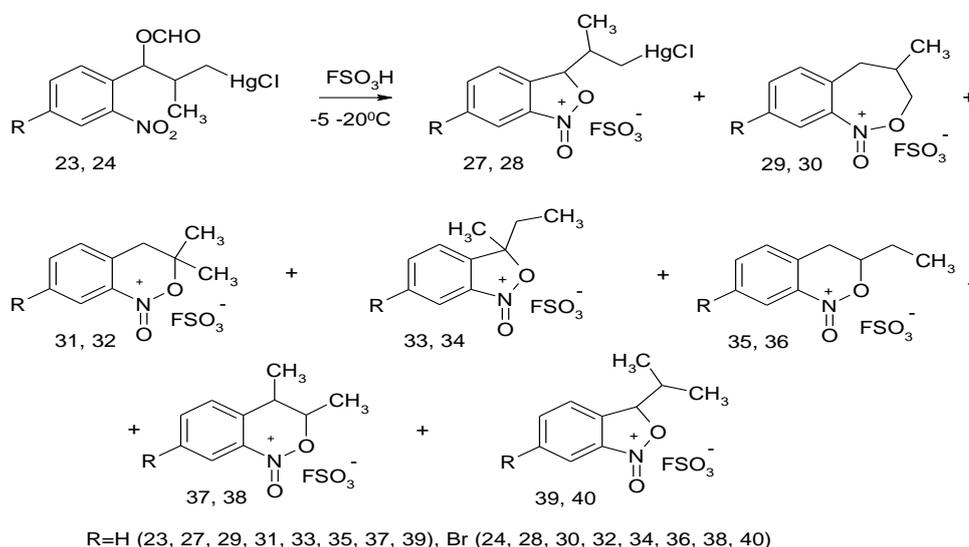
При изучении поведения меркур сольвоаддуктов (23, 24) во фторсульфоновой кислоте и было установлено, что сразу после смешения меркур сольвоаддуктов 23, 24 с FSO₃H при -5⁰C с последующим повышением температуры до 20⁰C (~0.5 ч) из полученных кислотных растворов начинают выпадать аморфные осадки ртутных солей.

Спектры ЯМР ¹H полученных реакционных смесей, из которых предварительно фильтрованием были удалены образовавшиеся осадки ртутных солей, свидетельствовали о том, что в каждом случае за указанное время реакции образуются сложные смеси, состоящие из металлизированных и неметаллизированных циклических фторсульфонаты.

При этом в реакционных смесях обоих ртутьсольвааддуктов **23**, **24** содержание металлизированных ионов N-оксо-3-алкилбензиз[2,1]оксазолиния (**27**, **28**) преобладает (см. табл.8), что позволило нам получить надежные спектральные данные (ЯМР ^1H и ^{13}C) и однозначно подтвердить их строения.

Важно отметить, что превращения ртутьсольвааддуктов **23**, **24** во фторсульфоновой кислоте сопровождаются образованием более широкого спектра неметаллизированных фторсульфонатов (**29**- **40**) по сравнению с количеством подобных ионов, образующихся из сольвааддуктов орто-нитрофенилциклопропанов, в идентичных условиях [197,198,251,252,261-265].

Схема 63



Очевидно, в случае ртутьсольвааддуктов **23**, **24** многообразие изомерных превращений неметаллизированных фторсульфонаты обусловлено разветвленностью хлормеркуралкильной группы исходных субстратов **23**, **24**. Необходимо отметить, что уже на начальной стадии превращения ртутьсольвааддуктов **23**, **24** количества неметаллизированных ионов **29**-**34** значительно превосходит количества изомерных им фторсульфонаты (**35**-**40** см. табл.10).

Далее было показано, что в реакционных смесях, выдержанных при 20°C в течение 48 ч, содержание металлизированных фторсульфонатов (**27**, **28**) уменьшается ~ в 3 раза по сравнению с их количествами, установленными в

случае первоначального анализа методом ЯМР ^1H (см. табл.8). В то же время количество неметаллированных фторсульфонаты значительно возрастает, при том, что через указанный промежуток времени (48 ч) в спектрах ЯМР ^1H реакционных смесей уже не идентифицируются фторсульфонаты циклических ионов **37, 38** и **39,40**. Выдерживание первоначально полученных растворов меркурсульвоаддуктов **23, 24** в FSO_3H при 20°C в течение 84 ч приводит практически к исчезновению сульфонов металлированных ионов **27,28** и неметаллированных ионов **29,30** и к дальнейшему увеличению количества неметаллированных фторсульфонаты 31-36 при этом количество ионов **6a,b** в 3 – 3.5 раза превосходит суммарное количество изомерных им фторсульфонаты **33-36** (см. таблицу 10).

Таблица 10.

Зависимость состава фторсульфонаты циклических ионов, полученных взаимодействием меркурсульвоаддуктов 23, 24 с FSO_3H от времени реакции и природы заместителя а ароматическом ядре.

Исх. аддукт 2a,b	R	Время реакции, ч	Фторсульфонаты, содержание в %						
			4a,b	5a, b	6a, b	7a, b	8 a, b	9a, b	14a, b
23	H	0.5	27(52)	29(23)	31(8)	33(6)	35(4)	39(4)	10a(3)
24	Br	0.5	28(43)	30(11)	32(20)	34(10)	36(6)	40(3)	10b(7)
23	H	48	27 (17)	29(15)	31(54)	33(9)	35(5)	-	-
24	Br	48	28 (12)	30(5)	32(63)	34(12)	36(8)	-	-
23	H	84	27 (5)	-	31(73)	33(14)	35(7)	-	-
24	Br	84	-	-	32(77)	34(16)	36b(9)	-	-

Строение металлированных циклических ионов **27,28** подтверждалось данными спектров ЯМР ^1H (см. таблицу 9). и ^{13}C (см. таблицу 10 и экспериментальную часть) и сопоставлением характеристических химических сдвигов сигналов ^1H и ^{13}C этих ионов с соответствующими

параметрами металлизированного фторсульфоната N-оксо-3-(β-хлормеркурэтил)бенз[2,1]изоксазолиния и его неметаллизированного аналога, строение которых было строго доказано в работе [133].

Главный вопрос, на который необходимо было ответить, анализируя данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в циклической или открытой форме существуют фторсульфонаты ионов, образовавшиеся из меркур сольвоаддуктов **23**, **24** во фторсульфоновой кислоте. В таблице 9 приведены характеристические химические сдвиги алифатических протонов для единственно строго доказанного металлизированного иона N-оксо-3-(β-хлормеркурэтил)бенз[2,1]изоксазолиния и его неметаллизированного аналога и соответствующие химические сдвиги для фторсульфонаты **27**, **28** и **40**, образовавшихся из меркур сольвоаддуктов **23**, **24**.

Сопоставление химических сдвигов протонов H^7 , H^8 и H^9 металлизированных ионов, **27**, **28** позволяет сделать вывод об однотипности структур ионов и, следовательно, о том, что ионы **27** и **28** являются фторсульфонаты N-оксо-3-(α-хлормеркурметил)этилбенз[2,1]-изоксазолиния и N-оксо-6-бром-3-(α-хлормеркурметил)этил-бенз[2,1]изоксазолиния, соответственно.

Дополнительные подтверждения циклического характера металлизированных ионов **27**, **28** и о том, что эти ионы содержат пятизвенную структуру аннелированного гетероцикла были получены сопоставлением химических сдвигов атомов C^7 , C^8 , C^9 ионов [132] и фторсульфонаты **27**, **28** в спектрах ЯМР ^{13}C (см. таблицу 12).

Как можно видеть из таблицы 12, химические сдвиги для бензильный атомов (C^7) металлизированных ионов [236-240], **27**, **28** имеют близкие значения (94.62, 101.51 и 103.70, соответственно), что свидетельствует об идентичности приведенных структур.

В свою очередь значения химических сдвигов атомов C^7 указывает на циклический характер ионов, поскольку соответствующие химические сдвиги бензильные атомов в ионах открытой структуры должны были бы находиться в значительно более слабом поле.

Таблица 11.

Характеристические химические сдвиги алифатических протонов металлизированных и неметаллизированных фторсульфоната N-оксо-3-алкилбенз[2,1]изоксазолия (м.д.).

Структура иона	Ион	H ⁷	H ⁸	H ⁹	CH ₃
	11*	6.88	3.11	2.62	-
	27	6.75	3.29	2.54	1.08
	28	6.77	3.21	2.52	1.11
	40	6.79	2.90	1.10	-
	12*	6.82	2.43	1.25	-

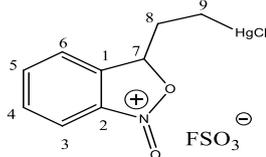
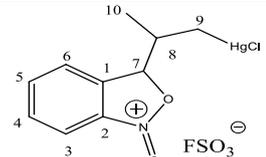
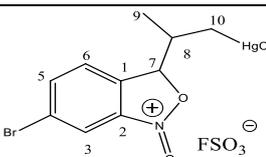
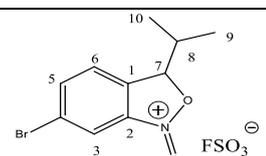
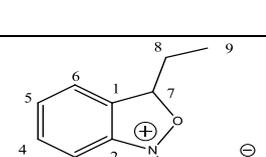
Экспериментально установлено, например, что сигнал бензильного атома углерода в фенилдиметилкарбениевом ионе проявляется при 225 м.д. [139].

Что касается неметаллизированных фторсульфонатов (29-40), возникающих в реакционной среде сразу после растворения меркурсульфо-аддуктов **23**, **24** в FSO₃H (кинетически контролируемая стадия реакции), то

их образование из металлизированных фторсульфонаты 27,28 может быть представлено следующей схемой.

Таблица 12.

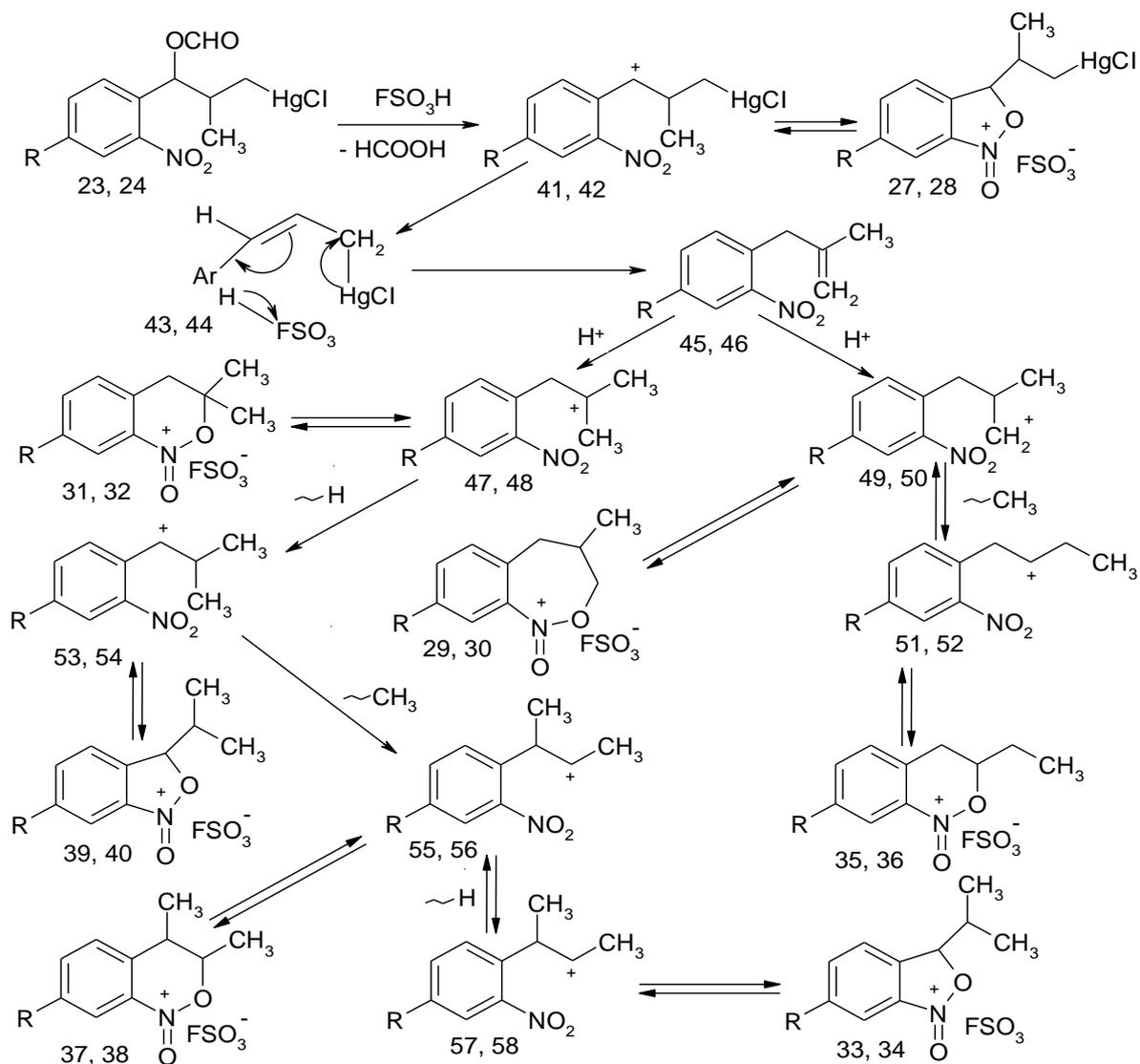
Характеристические химические сдвиги атомов ^{13}C алифатической цепи металлизированных и неметаллизированных фторсульфонатов N-оксо-3-алкилбенз[2,1]изоксазолия (м.д.).

Структура иона	Ион	C_7	C_8	C_9	C_{10}
	11*	94.61	29.14	21.13	-
	4a	101.51	38.54	21.12	8.21
	4b	103.70	38.62	22.07	17.98
	10b	101.95	33.97	17.90	17.90
	12*	96.10	23.79	5.80	-

Идентификация неметаллизированных фторсульфонаты 31-40 осуществлялась сравнением их спектральных характеристик (см. экспериментальную часть) с параметрами, полученными для этих ионов в

работах [136,138,225,242], а строение семизвенных циклических ионов **29**, **30** подтверждено данными спектров ЯМР ^1H .

Схема 64



Из сопоставления состава фторсульфонаты, образовавшихся на кинетически-контролируемом этапе реакции меркурисольваидуктов **23**, **24** с фторсульфоновой кислотой (табл.10, 0.5 ч) и состава фторсульфонаты на равновесной (термодинамической) стадии (табл.10, 84 ч) можно сделать вывод о преобладающей термодинамической стабильности фторсульфонаты **31,32**, многократно превосходящую стабильность фторсульфонаты **33 -36**: соотношение циклических ионов **31** : **33** : **35** равно 10.5:2:1, а ионов **32**:**34**:**36** равно 8.5:1.7:1, соответственно.

Интересно отметить, что образующиеся сразу после смешения меркур сольвааддуктов **23, 24** с FSO₃H неметаллированных ионы N-оксо-4-метил-бензоксазепиния **29,30** за время достижения термодинамического равновесия (84 ч, см. табл. 10) полностью трансформируются в отвечающие им изомеры **31-36** (табл.10).

Относительно низкая стабильность подобного семизвенного иона была ранее установлена для фторсульфоната N-оксо-3-метил- бенз оксазепиния, который настолько быстро трансформировался во фторсульфонат N-оксо-3-этилбенз оксазиния, что его не удалось идентифицировать спектрами ЯМР при 20⁰С. В этом плане стабильность фторсульфонатов **29,30** оказалась несколько выше, что позволило идентифицировать их методом ЯМР ¹H (см. экспериментальную часть).

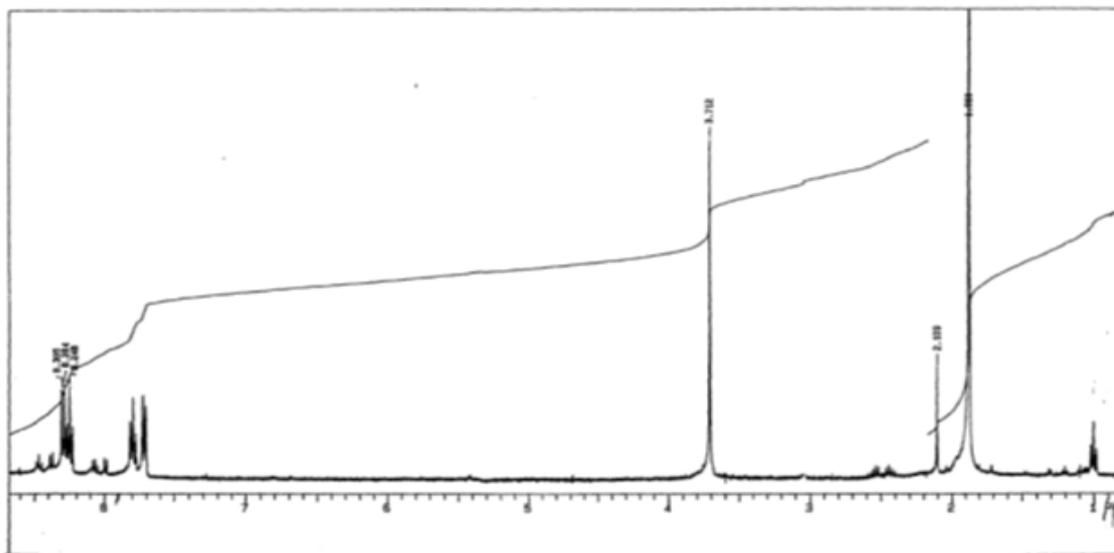


Рис. 2. Спектр ПМР 3,4-Дигидро-N-оксо-3,3-диметил-[2,1]-бензоксазиний фторсульфонат (31).

Полученные результаты показывают, во-первых, что образование металлированных циклических ионов (типа 27, 28) из 1-(2-нитроарил)-2-метил-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанов под действием сильных кислот носит общий характер и, во-вторых, что во всех случаях параллельно осуществляются процессы протодемеркурирования и формирования неметаллированных циклических ионов, степень образования которых

зависит от природы заместителей, расположенных в ароматическом ядре в пара-положении к алкильной цепи исходных субстратов.

На основании полученных результатов можно также сделать вывод о том, что протодемеркурирования происходит не путем непосредственно реакции металлизированных циклических ионов (27, 28) с кислотой, а на более ранней стадии превращения. Это обосновывается следующим.

Во первых, если бы протодемеркурированию подвергались непосредственно ионы (27, 28), то заместители, находящиеся в ароматическом ядре, не должны были бы оказать заметного влияния на процесс деметаллизированных и соотношения образовавшихся в каждом случае металлизированных и неметаллизированных ионов должны были бы иметь близкие значения, при этом количества пятизвенных циклических ионов (41, 42) должны были бы преобладать.

Во- вторых, шестизвенные циклические ионы (31, 32) не могли образоваться путем протодемеркурированию из соответствующих ионов 3-метил-3-хлормеркурметил-N-оксо-2,1-бензоксазиния, поскольку их возникновение непосредственно из соединений (23,24) невозможно.

Принимая во внимание полученные нами результаты, можно предположить, что неметаллизированных ионы (31-40) как и в случае образуются из соответствующих 1-(2-нитрофенил)-пропен-1 (45, 46), получающихся, в свою очередь, в результате легко протекающего в сильных кислотах протодемеркурирования меркурпроизводных аллильного типа (43, 44). Последние, по-видимому, возникают в основном как следствие стабилизации катионов открытого типа (43, 44) которые в свою очередь образуются из исходных субстратов (23-34) по механизму бимолекулярного элиминирования, при этом нельзя исключить их возникновения непосредственно из ионов (27, 28).

В пользу того, что ртутьорганические производные аллильного типа (43, 44) могли действительно образоваться в процессе превращения соединений (23, 24) под действием фторсульфоновой кислоты косвенно

свидетельствуют результаты изомерных переходов циклических ионов типа (59, 60). друг в друга, из которых следует, что на пути их взаимопревращения обязательно возникает общий короткоживущий в принятых условиях интермедиат-1-(2-нитрофенил)бутен-1 (62) [242].

Еще одним аргументом в пользу предложенной схемы превращения хлормеркурпропилформиатов (23, 24) во фторсульфоновой кислоте является влияние заместителя: находящегося в ароматическом ядре исходного субстрата, на процесс формирования неметаллированных циклических ионов (32, 40), т.е. по существу на процесс формирования ртутьорганических производных аллильного типа (43, 44). Совершенно очевидно, что атом брома увеличивает время жизни катионов (44) и снижает его активность в реакции с внутренним нуклеофилом (нитрогруппой), что и повышает вероятность образования непредельного соединения (46.).

III.3. Бензилциклопропаны в реакции сольвомеркурирования

III.3.1. Сольвомеркурирования алкилзамещенных бензилциклопропанов

Реакция сопряженного меркурирования в применении к арилсодержащим циклопропанам (реакция РЯ. Левиной) до сих пор изучалась в основном на монофенилированных циклопропановых субстратах, в которых арильные фрагменты были непосредственно связаны с трехуглеродному циклом (находились в сопряжении) [40].

Далее в реакцию сольвомеркурирования, нами было изучено поведение соединений ряда бензилциклопропанов, являющихся гомологами соответствующих фенилциклопропанов с нарушенной системой сопряжения (циклопропановый фрагмент и арильный не связаны непосредственно). В связи с этим можно ожидать иной активности циклопропанового кольца в реакции с меркурирующему реагентом и, что более важно, иного поведения образующихся ртутьорганических соединений в их дальнейшей

трансформации. В качестве объектов исследования в работе использовали бензилциклопропаны (59), 4-изопропил-(60), 4-трет-бутил-(61).

Было показано, что в условиях сольвомеркурирования фенилциклопропана и его 4-алкилзамещенных производных соответствующие бензилциклопропановые гомологи (59-61) взаимодействуют с ацетатом ртути (II) также, как сопряженные фенилциклопропаны: сольвомеркурирования осуществляется с высокими выходами региоселективно с разрывом C₁-C₂-связи малого цикла в соответствии с правилом Марковникова.

Принимая во внимание тот факт, что ацетат-ионы исходной ртутной соли в муравьиной кислоте могут обмениваться на формиат-ионы, ход сопряженного меркурирования бензилциклопропанов и образование конечных продуктов реакции отражается (см. уравнение реакции), где X - ацетат- или формиат-ионы. Процентный состав ртутьсодержащих продуктов реакции определяли по данным спектров ЯМР ¹H реакционных смесей до их разделения.

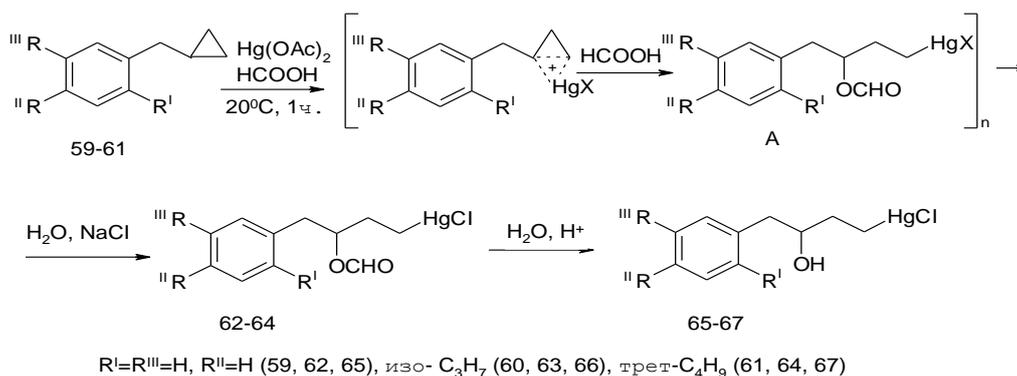
По существу, обнаруженное повышение активности трехуглеродного цикла в бензилциклопропаны (59-61) в реакции сольвомеркурирования коррелирует с данными по сравнительной реакционной способности циклопропановых фрагментов в фенил- и бензилциклопропаны в реакциях последних с иницирующими раскрытие циклопропана органическими кислотами [221,243].

Ранее отмечалось, что реакция фенилциклопропанов с ацетатом ртути в муравьиной кислоте приводит только к получению 1-формилоксизамещенных 1-фенил-3-хлормеркурпропанов, а образование соответствующих ртутьсодержащих карбинолов не наблюдается ни в ходе реакции сольвомеркурирования, ни в процессе обработки реакционных смесей водным раствором NaCl [244].

Нам удалось показать [254], что при проведении реакции бензилциклопропанов (59-61) в тех же условиях и после стандартной обработки реакционных смесей в продуктах реакции, кроме 1-арил-2-формилокси-4-

хлормеркурбутанов (62-64), практически во всех случаях идентифицируются значительные количества 1-арил-4-хлормеркурбутанолов-2 (65-66) (см. таблицу 13). При этом отмечено, что с увеличением времени контакта первичных ртутьорганических соединений (типа А, см. схему реакции) с водным раствором NaCl количество карбинолов 65-67 возрастает.

Схема 65



Этот факт может свидетельствовать о том, что формилокси группа, связанная с гомобензильным атомом углерода в ртутьорганических соединениях (65-66), в отличие от формилокси группа, расположенных в бензильном положении продуктов сольвомеркурирования фенилциклопропанов [231]., подвергается кислотному катализируемому гидролизу в процессе кислотных растворов реакционных смесей водным раствором NaCl.

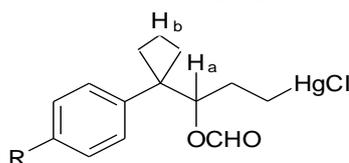
Таблица 13.

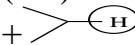
Выходы и состав реакционных смесей, полученных в реакции бензилциклопропанов (59-61) с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте

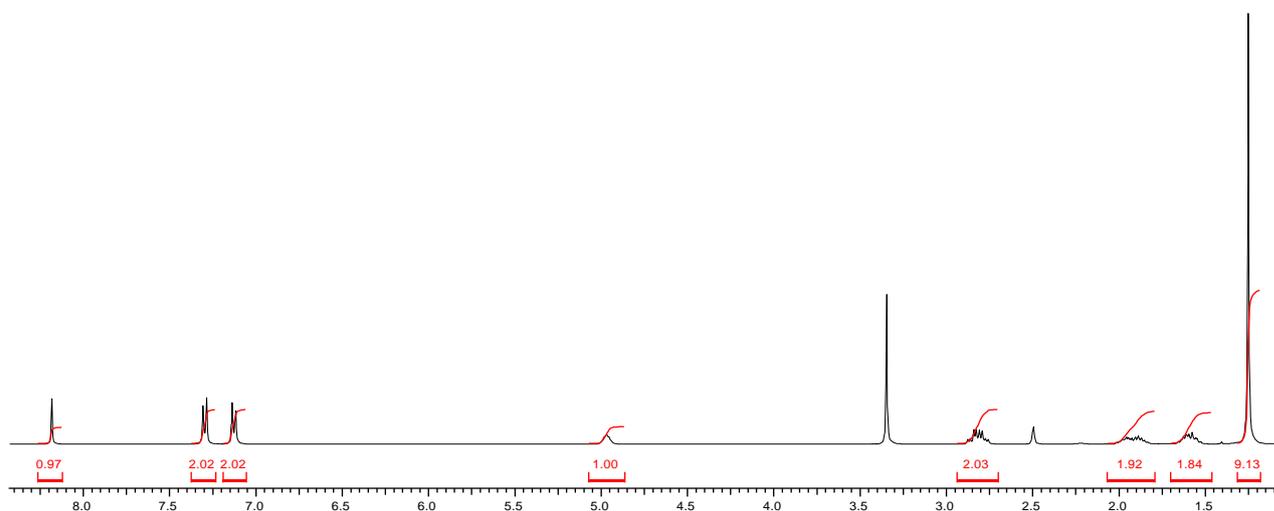
Исходное соединени	Общий выход	Состав реакционных смесей*	
		формилоксизамещенные	гидроксизамещенные
59	92,0	70 (86,0)	76 (14,0)
60	92,5	71 (84,5)	77 (15,5)
61	97,0	72 (97,0)	-

Процентный состав ртути содержащих продуктов реакции определяли по данным спектров ЯМР реакционных смесей до их разделения.

Таблица 14.

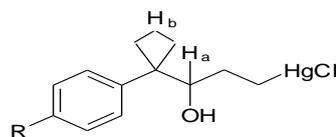
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (DMSO) 2-формилокси-4-хлормеркурбутана (63 и 64)

№ соединения	R	ароматические протоны	OCHO	H _a	H _b	-CH ₂ -CH ₂ -HgCl
62	H	7.25-7.35 (м) (5H)	8,125 (с)(1H)	5.0 (м)(1H)	2.8-2.95 (м)(2H)	1,08-2,05 (м)(4H)
63	i-C ₃ H ₇	7.095-7.180 (д.д) (4H)	8.65 (с)(1H)	4.95 (м)(1H)	2.65- 2.75(м) (3H) + 	1.6-1.95 (м) (4H)
64	t-C ₄ H ₉	7,25-7,35 (м)(4H)	8,125 (с)(1H)	5,0 (м)(1H)	2.75-2.90 (м)(2H)	1,08-2,05 (м)(4H)

Рис.3 Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (DMSO) 1-(*p*-*tert*-бутил фенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутана (64)

Наряду с деформированием соединений (65-66) при обработке реакционных смесей водным раствором NaCl оказалось, что процесс разделения формилкислородных соединений (62-64) и карбинолов (65-66) хроматографированием на носителях различной природы (SiO_2 , Al_2O_3 , кремневая кислота), традиционно используемых при очистке продуктов сольвомеркурирования [243], также осложняется превращением сложноэфирной группы в гидроксильную.

Таблица 15.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (DMSO) 2-формилокси-4-хлормеркурбутана (65 и 66)

№ соединения	R	ароматические протоны	ОН	H _a	H _b	-CH ₂ -CH ₂ -HgCl
65	C ₃ H ₇	7.15-7.25(м) (5H)		3,6(м) (1H)	2.6-2.7(м) (2H)	1,6-1,7 (м) (4H)+ OH^{\oplus}
66	i-C ₃ H ₇	7.1-7.4 (д,д) (4H)	2.75(с) (1H)	3.75(м) (1H)	2.6- 3.95(м) (3H)	1.55- 2.25(м) (4H)

Способность ртутьорганических соединений (62-64) к гидролизу формилоксигруппа в условиях стандартной обработки реакционных смесей, а также трансформация их в соответствующие хлормеркурзамещенных карбинолы (65-66) на носителях при хроматографирования не позволили получить большую часть формилоксизамещенные ртутьсодержащих соединений в индивидуальном состоянии - степень чистоты достигала лишь 92-96% (по данным ЯМР ^1H).

III.3.2. Меркурирование нитробензилциклопропанов

Как известно [40,42], меркурирование о- и п-нитрофенилциклопропанов под действием ацетата ртути в муравьиной кислоте приводит к соответствующим меркур сольвоаддукты. Отмечалось, что реакция протекает с высоким выходом и завершается фактически за два часа.

Нам удалось установить, что структурные аналоги нитрофенилциклопропанов – соответствующие орто- и пара-нитробензилциклопропанов (63 и 62), в реакции сольвомеркурирования ведут себя также, как и о- и п-нитрофенилциклопропана.

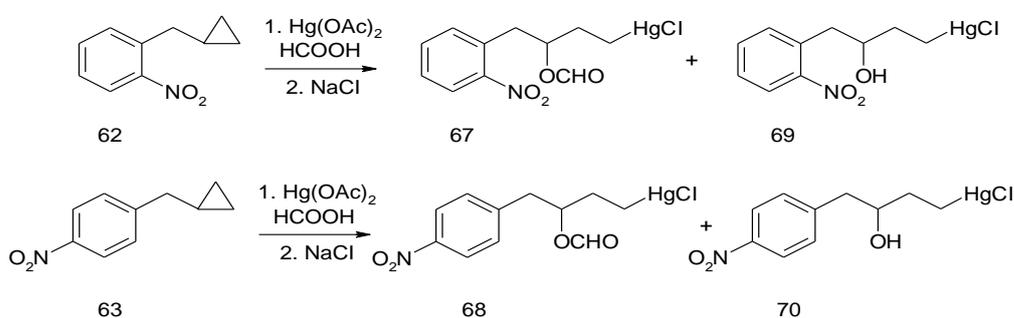
Оказалось, что, как и в случае нитрозамещенных фенилциклопропанов, соответствующие нитрозамещенные бензилциклопропаны (62, 63)

в тех же условиях превращаются в нитрофенилзамещенные 4-хлормеркур-2-формилоксибутаны (67, 68).

При этом реакция завершается практически через час [133, 219, 245, 255]. Таким образом, при отсутствии прямого взаимодействия бензольного кольца с малым циклом при прочих равных условиях повышается активность трехуглеродного цикла в реакции последнего с электрофильными реагентами.

Строение всех полученных из нитрозамещенных бензилциклопропанов меркурформатов (67,68) подтверждалось данными спектров ПМР и ИК (см. рис. 4,5).

Схема 66



Следует отметить, что формилоксиаддукты (67,68), полученные непосредственно после реакции нитросоединений (62,63) с ацетатом ртути в муравьиной кислоте и после стандартной обработки реакционной смеси (выливание в воду, экстракция продукта и обработка органического раствора раствором NaCl), содержали следовые количества соответствующих меркуркарбинолов (69,70,).

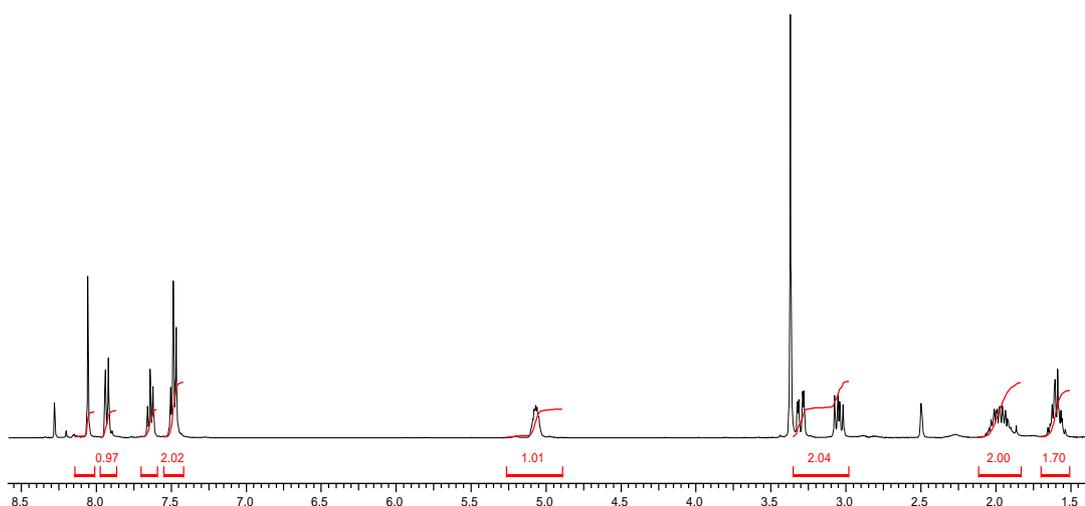


Рис.4. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (DMSO) 1-(о-нитрофенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутана (67)

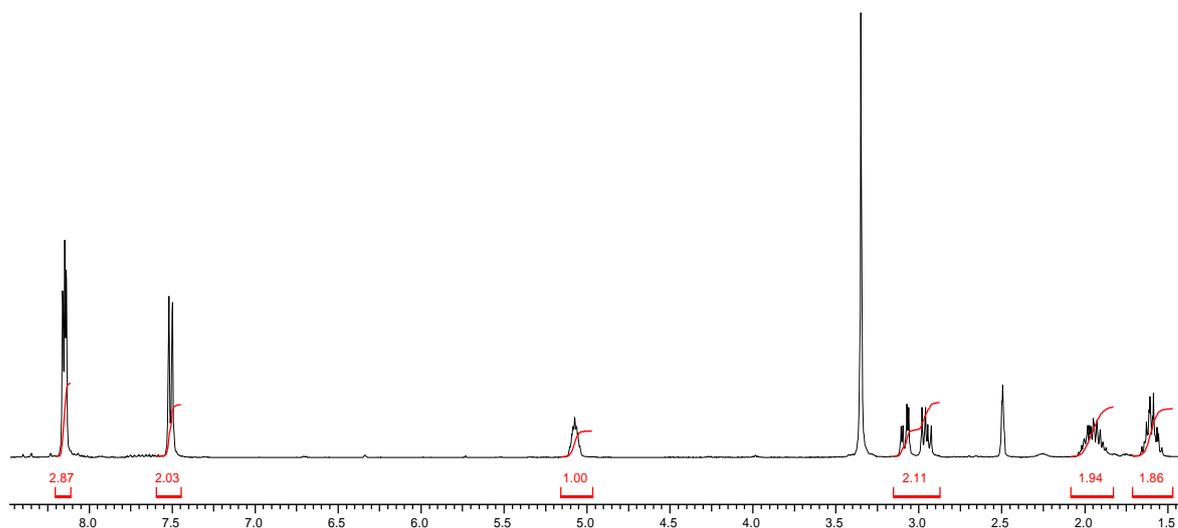


Рис.5. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (DMSO) 1-(п-нитрофенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутана (68)

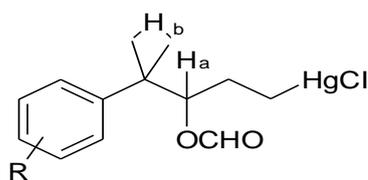
Таблица 16.

Процентный состав ртути содержащих продуктов реакции определяли по данным спектров ЯМР реакционных смесей до их разделения.

62 орто-	88,5	67 (86,5)	69 (13,5)
63 пара-	90,5	68 (85,0)	70 (15,0)

Таблица 17

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (DMSO) 2-формилокси-4-хлормеркурбутана (67,68)



№ соединения	R	ароматические протоны	ОСНО	H _a	H _b	-CH ₂ -CH ₂ -HgCl
67	о-NO ₂	7.5-8.05 (м) (4H)	8.26 (с) (1H)	5.1 (м) (1H)	3.05-3.6 (м) (2H)	1.55-2.0 (м) (4H)
68	п-NO ₂	7.5-8.20 (д.д.) (4H)	8.1 (1H)	5.1 (м) (1H)	2.9-3.1(м) (2H)	1.55-1.95 (м) (4H)

Причем при увеличении времени выдерживания продукта сольвомеркурирования в кислотном водном растворе увеличивается количество нитро спиртов в получаемой в результате реакционной смеси.

Это указывает на то, что в водной муравьиной кислоте идет гидролиз сложноэфирной группы.

Аналогично взаимодействовали с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте и дезактивированные к электрофильным реакциям нитробензилциклопропаны (62-63), образуя в результате соответствующие ртутьорганические соединения.

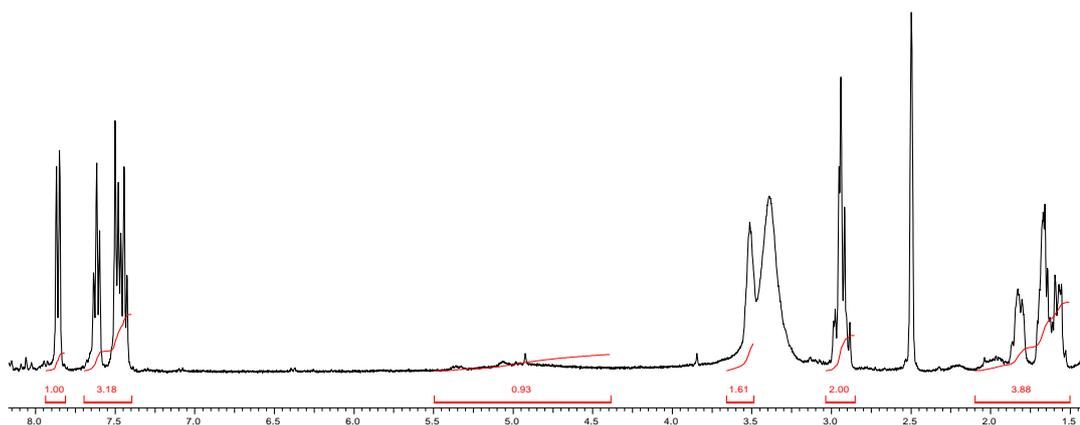
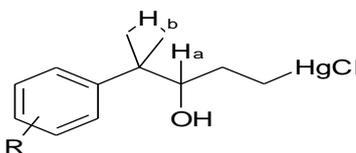


Рис. 6. Спектр ПМР ^1H , δ , м.д., (DMSO) 1-(2-нитробензил)-3-хлормеркурпропанола (69)

Таблица 18.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (DMSO) 2-формилокси-4-хлормеркурбутана (69,70)



№ соединения	R	ароматические протоны	ОН	H _a	H _b	-CH ₂ -CH ₂ -HgCl
69	o-NO ₂	7.45-8.87 (м) (4H)	3.5 (с) (1H)	4.93 (м) (1H)	2.85-2.95 (м) (2H)	1.55-1.95 (м) (4H)
70	p-NO ₂	7.49-8.17 (д.д.) (4H)	3.6 (1H)	4.93 (м) (1H)	2.75-2.85 (м) (2H)	1.60-1.83 (м) (4H)

Важно отметить, что, в отличие от 4-нитро- и 2-нитрофенилциклопропанов, изомерные бензил циклопропановые аналоги (62, 63) в принятых

условиях претерпевают практически полное превращение (таблица) за время в 2 раза меньшее, чем требуется для нитрофенилциклопропанов [133,219]. Этот факт дает основание предположить, что повышение реакционной способности малого цикла в бензилциклопропаны по отношению к ртутьсодержащему электрофила в реакции Р.Я. Левиной связано с отсутствием сопряжения арильного фрагмента с циклопропановым.

Интересно, что этот процесс наблюдается и при попытках выделить формилоксимеркурнитропроизводные (67,68,) в индивидуальном виде хроматографированием на носителях различной природы (SiO_2 , Al_2O_3 , кремниевая кислота). То есть, меркурсольвоаддукты, полученные из нитробензилциклопропанов (62,63,), в этом отношении ведут себя подобно меркурсольвоаддукты, образующимся из углеводородов ряда бензилциклопропана.

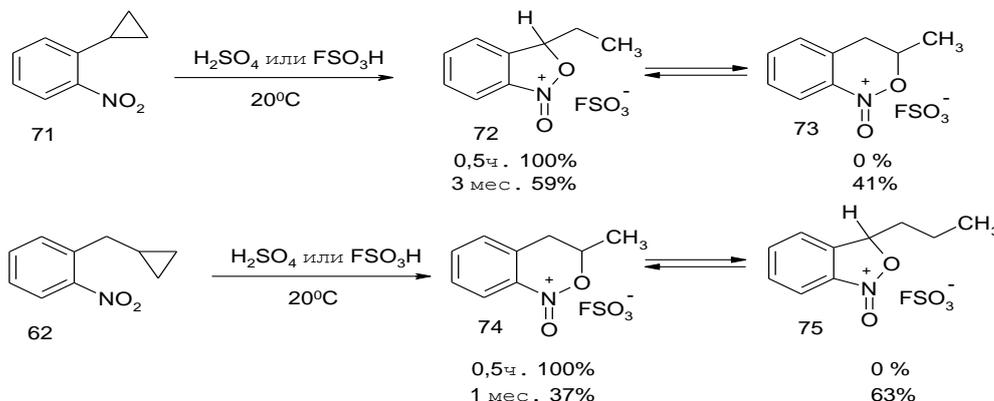
Строение ртутьсодержащих 1-нитрофенилбутанолов-2 (69, 70,) подтверждено данными спектров ПМР, ИК (рис.6).

III.3.2.1. Кислотно-катализируемые превращения меркурсольвоаддукта 2-нитробензилциклопропана

Известно, что гетероциклические ионы N-оксо-3-этилбензизоксазолиния (72) и N-оксо-3-этилбензоксазиния (74), образующиеся в качестве ключевых интермедиатов в кислотно-катализируемых превращениях о-нитрофенилциклопропана и о-нитробензилциклопропана [246] соответственно, настолько устойчивы в растворах серной или фторсульфоновой кислот, что их строение возможно изучать методами ЯМР ^1H и ^{13}C без особых предосторожностей [246,257]: изомеризационные процессы индивидуальных циклических ионов (72, 74), количественно образующихся на начальном этапе реакции о-нитрозамещенных циклопропилбензолов (71, 62) с H_2SO_4 или FSO_3H , начинают наблюдаться только через 3-7 суток выдерживания кислотных растворов при 20°C , при

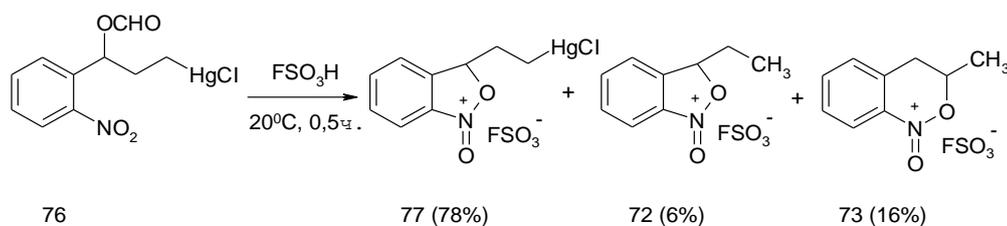
этом через определенное время в каждом случае устанавливается равновесие соответствующих изомерных ионов.

Схема 67



В отличие от 3-этилзамещенных пятичленных циклических ионов (72) их структурные аналоги (77), образующиеся из меркур сольвоаддукта о-нитрофенилциклопропана (76), содержащие в положении 3 β-хлормеркурэтильный фрагмент и являющиеся интермедиатами на пути трансформации соединения (76) в β-хлормеркурзамещенных о-нитропропиофеноны [40,42], значительно уступают по устойчивости, хотя способны существовать в кислотах без заметных изменений в течение 2-3ч, что позволило непосредственно изучить их строение методами ЯМР [114-117].

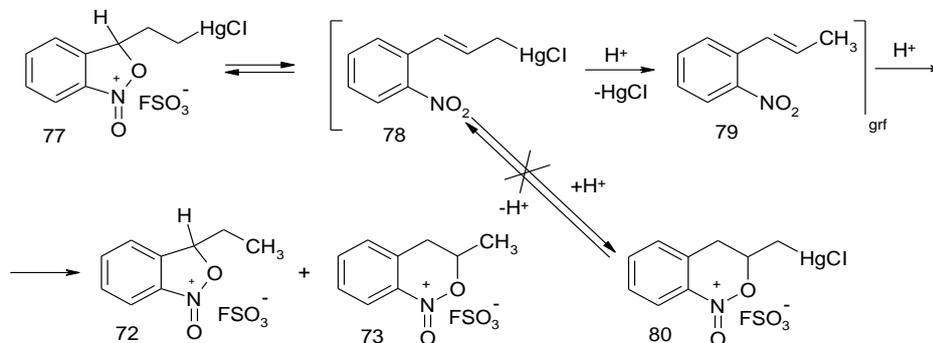
Схема 68



Полагают, что резкое снижение устойчивости ртутьсодержащих ионов (77) по сравнению с ионами (72) обусловлено быстрым процессом протодемеркурирования, но не самих ионов (77), а неопредельного металлизированного интермедиата аллильного типа (78), который в принципе должен был бы отвечать за изомеризацию бензизоксазолиниевых ионов (77) в бензоксазиниевые ионы (80), и аналоги которого, как известно, в сильных кислотах легко протодемеркурируется. О этой причине, как полагают авторы

работы, ртутьсодержащих изомерные бензоксазиниевые ионы (80), очевидно, не могут образовываться путем обратимой изомеризации ионов (77).

Схема 69



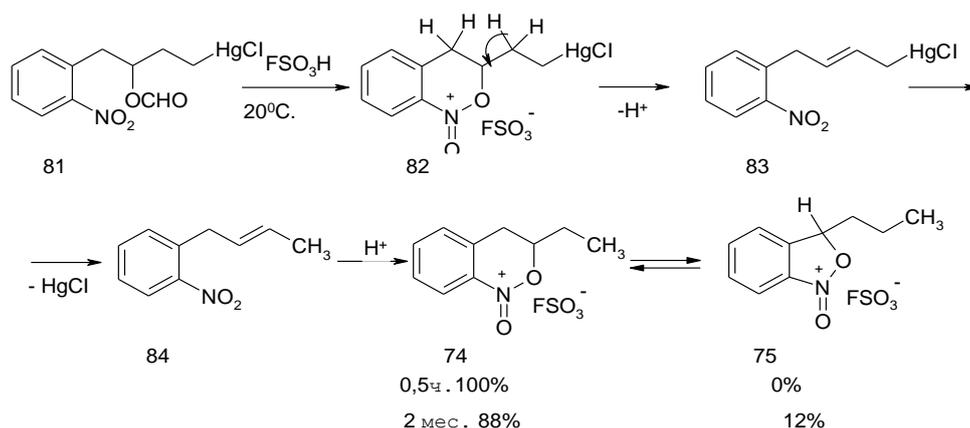
При изучении поведения ртути-сольвааддукта о-нитробензилциклопропана (81) в условиях кислотно-катализируемых превращений было показано, что при обработке его серной или фторсульфоновой кислотами сразу же после смешения реагентов начинает выпадать соль ртути (в виде аморфного осадка), а в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси, из которой осадок был отфильтрован, обнаруживаются только сигналы протонов протодемеркурированного циклического иона (74). Регистрация спектра ЯМР ^1H этой реакционной смеси, выдержанной при 20°C в течение 2 недель, показала, что в ней содержится уже 12% изомерных бензизоксазолиниевых ионов (75). Мы полагаем, что в ходе реакции из аддукта образуется металлизированный циклический ион 3,4-дигидро-N-оксо-3-(β -хлормеркурэтил)-2,1-бензоксазиния (82), из которого формируется неметаллизированный ион (74).

В пользу высказанного предположения может свидетельствовать следующее. Появление исключительно циклического иона (74) сразу же после смешения ртути-сольвааддукта (91) с FSO_3H указывает на то, что он может получиться (как доказано в работе [7]) только из 1-(2-нитрофенил)бут-2-ена (84).

Последний образуется из аллильного хлормеркурипроизводного в условиях протодемеркурирования. В свою очередь, исключительное

образование аллил меркурхлорида (83) возможно только из циклического 3-Р-хлормеркурэтил- замещенного иона (82), поскольку образование продуктов элиминирования непосредственно из аддукта (81) *a priori* предполагает наличие в смеси аллильного и гомоаллильного меркурпроизводных, что должно было бы усложнить состав продуктов реакции.

Схема 70



То, что циклический ион (82), действительно, способен региоселективно превращаться в аллилмеркурхлорид (83) подтверждается, например, превращением иона 3,4-дигидро-N-оксо-3-этил-2,1-бензоксазиния (74), полученного из 2-нитробензилциклопропана (62) в условиях нейтрализации его сернокислотного раствора, преимущественно в 1-(2-нитрофенил)бут-2-ен (84).

Дополнительное подтверждение того, что из аддукта (81) при действии серной или фторсульфоновой кислот, действительно, образуются металлизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо бензоксазиния (82), получено нами при изучении поведения других меркурсульфоаддуктов в растворах различных кислот [309].

III.3.3. Меркурирование замещенных *орто*-нитро бензилциклопропанов

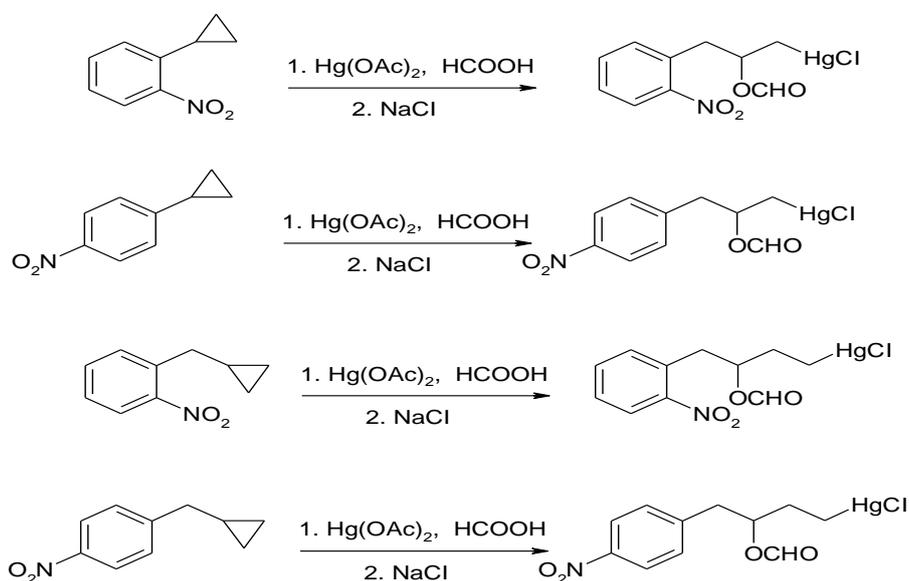
III.3.3.1. Меркурирование 4,5-этилендиокси- 2-нитро- бензилциклопропаны и функционализации полученного продукта реакции

Ранее было показано, что меркурирование о- и п-нитрофенилциклопропаны а так же и соответствующие орто- и пара-нитробензилциклопропанов (62,63) под действием ацетата ртути в муравьиной кислоте приводит к соответствующим меркур сольвоаддуктам [40,42,222].

Отмечалось, что реакция протекает с высоким выходом и завершается фактически за два часа.

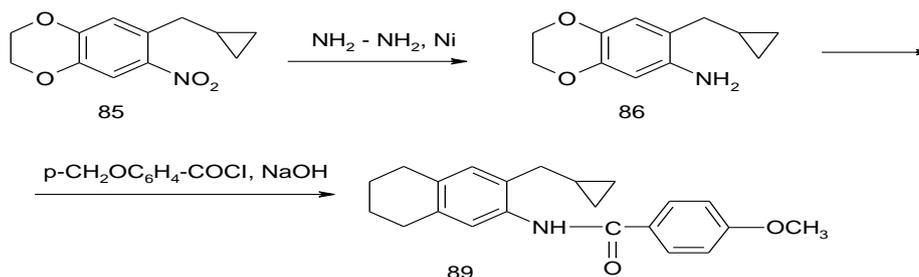
Нам удалось установить [247], что о-нитрозамещенных циклопропилметил-1,4-бензодиоксан (85), в реакции сольвомеркурирования ведут себя также, как и циклопропаны (62,63).

Схема 71



Интересно, что этилендиоксигруппа, расположенная в положении 4,5 2-нитробензилциклопропана, практически не влияет на направление и на время реакции сольвомеркурирования: образуется сольвоаддукт (86), являющийся полным аналогом аддукта, образующегося из орто-нитробензилциклопропана и следы 4-хлормеркурбутан-2-ола (87) [247,260].

Схема 72



Строение всех полученных из нитро замещённого бензилциклопропана (71) меркурформатов (72,73) подтверждалось данными спектров ПМР и ИК

Следует отметить, что формилоксиаддукты (86), полученные непосредственно после реакции нитросоединения (85) с ацетатом ртути в муравьиной кислоте и после стандартной обработки реакционной смеси (выливание в воду, экстракция продукта и обработка органического раствора, раствором NaCl), содержали следовые количества соответствующих меркуркарбинолов (87).

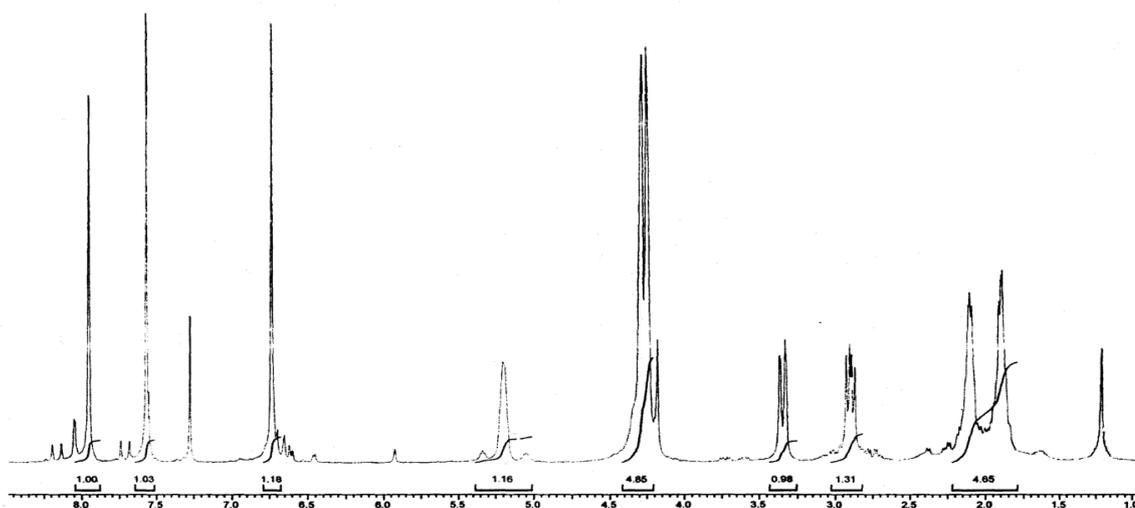
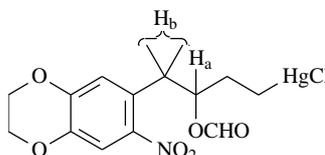


Рис7. Спектр РМР ^1H , δ , м. д., (DMSO) 6-нитро-7-(2-оксиформил-4-хлорметилмеркурбутил)-1,4-бензодиоксана (86)

Таблица 19.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (DMSO) 2-формилокси-4-хлормеркурбутана (86)



№ соединения	ароматические протоны	OCHO	H _a	H _b	-CH ₂ -CH ₂ -HgCl
86	7.5-7.6 (с) (1H) 6.7-6.8(с)(1H)	7,9-8,0 (с) (1H)	5.2 (м) (1H)	3.05- 3.6 (м) (2H)	1.55-2.0 (м) (4H)

Причем при увеличении времени выдерживания продукта сольвомеркурирования в кислотном водном растворе увеличивается

количество нитроспиртов в получаемой в результате реакционной смеси. Это указывает на то, что в водной муравьиной кислоте идет гидролиз сложноэфирной группы.

Интересно, что этот процесс наблюдается и при попытках выделить формилоксимеркурнитропроизводного (86) в индивидуальном виде хроматографированием на носителях различной природы (SiO_2 , Al_2O_3 , кремниевая кислота). То есть, ртутьсольвоаддукты, полученные из нитробензилциклопропана (85), в этом отношении ведут себя подобно меркурсольвоаддуктам, образующимся из углеводородов ряда бензилциклопропана.

Строение ртутьсодержащих 1-нитрофенилбутанолов-2 (87) подтверждено данными спектров ПМР, ИК

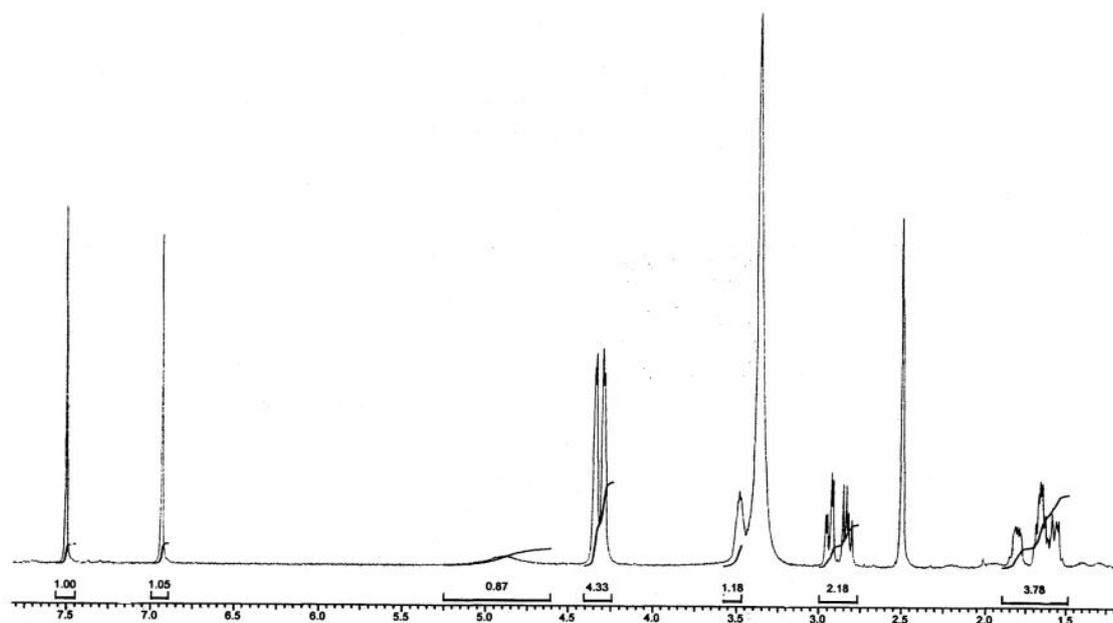


Рис. 8. Спектр ПМР ^1H , δ , м.д., (DMSO) 2-нитро-7-(2 1 -гидрокси-4 1 -хлормеркурбутил)-1,4-бензодиоксана (87)

При постановке задачи был синтезирован ряд модельных бензилциклопропанов, в том числе и содержащих в орто-положении функциональные группы, способные проявлять нуклеофильные свойства.

В последнем случае представлялось интересным выяснить, будет ли такой заместитель участвовать во внутримолекулярных превращениях при

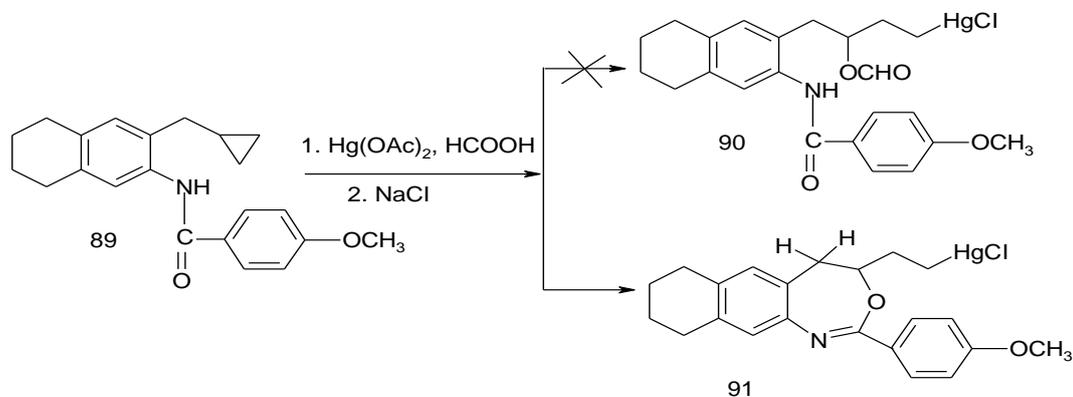
условии электрофильного раскрытия циклопропанового кольца бензилциклопропана солями ртути.

Таким образом, для изучения поведения бензилциклопропанов в реакции сопряженного меркурирования были синтезированы как незамещенный бензилциклопропана, так и функционально замещенные бензилциклопропаны (88,89), содержащие заместители различной природы в бензольном кольце.

Интересный и неожиданный результат был получен нами при изучении поведения в реакции сольвомеркурирования еще одного орто-функционально замещенного бензилциклопропана, а именно 7-(4-метоксибензоил)амин-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана (88).

Оказалось, что в этом случае реакция, инициированная ртутной солью приводит главным образом к семичленному ртутьсодержащему гетероцикла (91), а не к ожидаемому продукту сопряженного меркурирования, как в случае 6-нитро-7-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана [266-269].

Схема 73



Данные в пользу этой структуры были получены спектроскопией ПМР и ИК. Так, в спектре ПМР (см.рис.9) во фторсульфоновой кислоте в области сильных полей наблюдается мультиплет с интегральной интенсивностью на 4H, соответствующей протонам хлормеркур этильной группы (-CH₂-CH₂-HgCl). Бензильным протонам соответствует мультиплет в области 2,6-3,0 м.д. Сигналы протонов метокси-группы дают сигнал при 4,15 м.д. Среднепольный сигнал при 4.95 м.д. (1H) мы относим к метиновому протону гетероцикла. Ароматическая часть (6 H) – мультиплет (6.6-8.4 м.д.).

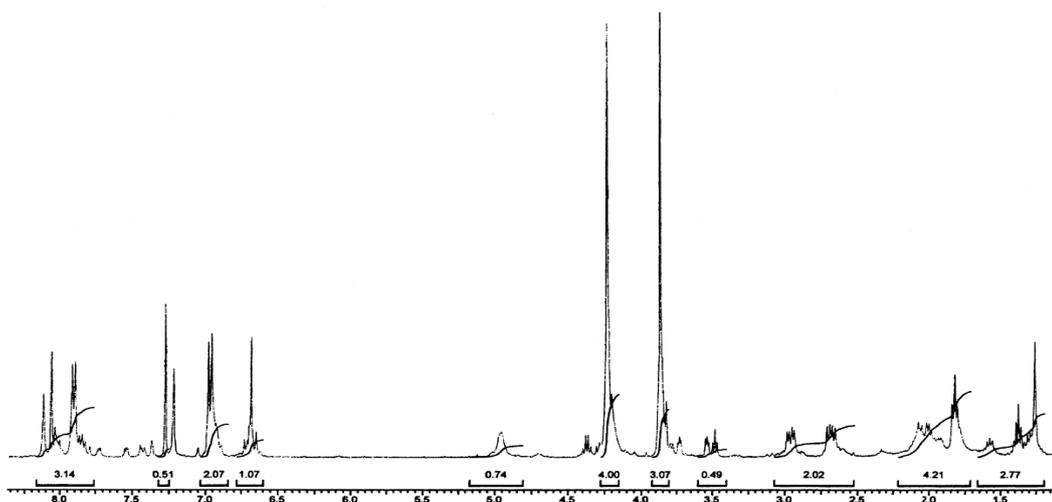


Рис.9. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (CDCl_3) 2-(п-анизил)-4-(β -хлормеркурэтил)-4,5-дигидро-3,1-(1 1 ,4 1 -бнздиоксан)оксазепина (91)

В пользу предполагаемой структуры говорит отсутствие в спектре ПМР сигналов, отвечающих протонам неразомкнутого циклопропанового кольца и отсутствие сигналов протонов возможных внешних нуклеофила. (формиатного фрагмента или гидроксила). Кроме этого, в спектре ПМР не наблюдается сигнала амидного протона, который непременно обязан наблюдаться при сохранении арилкарбониламиногруппы.

В ИК-спектре полученного соединения (91) содержится характерная полоса $\text{C}=\text{N}$ фрагмента и отсутствуют полосы, которые отвечали бы наличию $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ - и OH -групп.

В спектре ЯМР ^{13}C продукта реакции имеется характерный сигнал при 96.13 м.д., который, на основании сведений о подобных семизвенных структурах (см. например [237]), может отвечать химическому сдвигу атома углерода C_4 гетероцикла (91). Отсутствие сигнала атома углерода карбонильной группы в этом спектре (~ 180 - 190 м.д) и наличие сигнала при 161 м.д. указывает на присутствие $\text{C}=\text{N}$ -фрагмента (см.рис.10).

Таким образом, впервые удалось спектрально охарактеризовать генерированный из 6-нитро-7-(2'-оксиформил-4'-хлормеркурбутил)-1,4-

бензодиоксана ртутьсодержащий шестизвенный циклический ион и на примере 6-(*p*-метоксибензоил)амино-7-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана показано, что из орто-замещенных бензилциклопропанов могут быть получены стабильные семизвенные азот – и кислородсодержащие гетероцикл класса 1,3-бензоксазепинов -2-(*p*-анизил)-4-(β -хлормеркурэтил)-4,5-дигидро-3,1-(1¹,4¹-бнздиоксан)оксазепина (91).

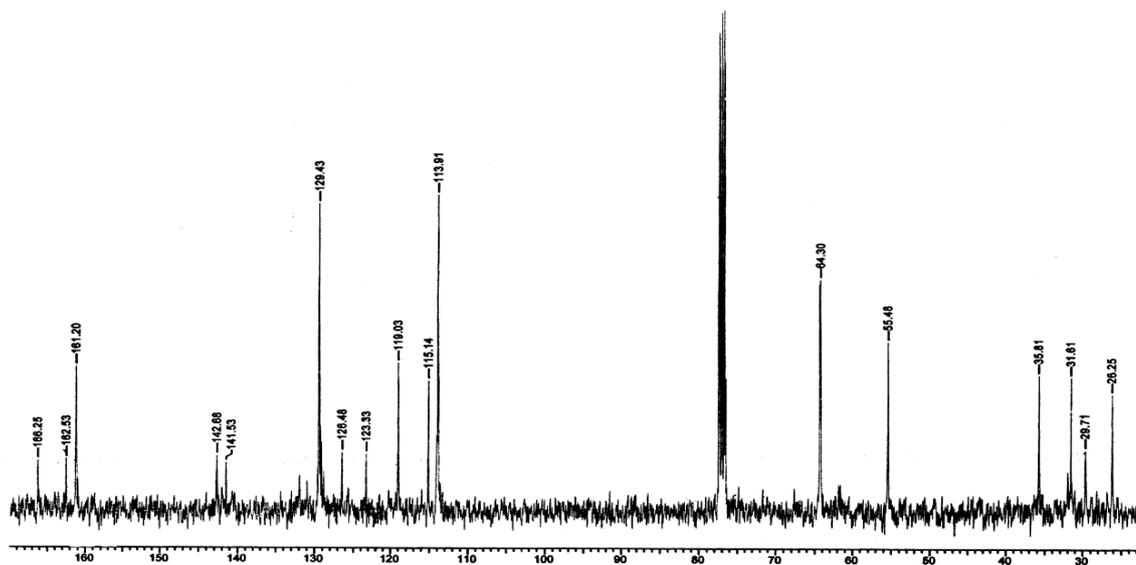


Рис.10. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д., (CDCl_3) 2-(*p*-анизил)-4-(β -хлормеркурэтил)-4,5-дигидро-3,1-(1¹,4¹-бнздиоксан)оксазепина (91)

III.3.3.2. Кислотно – катализируемые превращение меркур сольвоаддуктов 4,5-этилендиокси-2-нитробензилциклопропана.

Первые стабиль-ные металлированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1- бензоксазиния

Оказалось далее, что ртутьсодержащий шестизвенный циклический ион (92) удастся спектрально идентифицировать, если его генерировать из сольвоаддукта, полученного из 7-нитро-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана. Так, сразу же после растворения аддукта (86) во фторсульфоновой кислоте образуется прозрачный раствор, в спектре ПМР которого содержатся сигналы, отвечающие структуре ртутьсодержащего циклического иона 3,4-дигидро-N-оксо-3-(β -хлормеркурэтил)-6,7-этилендиокси-2,1-бензоксазиний фторсульфонат (92) (рис.11,12).

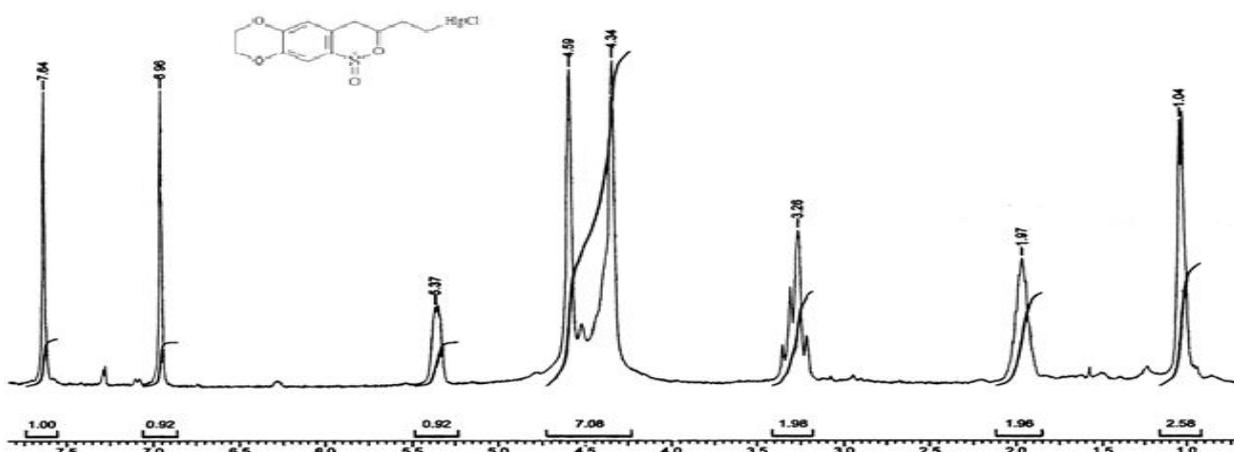
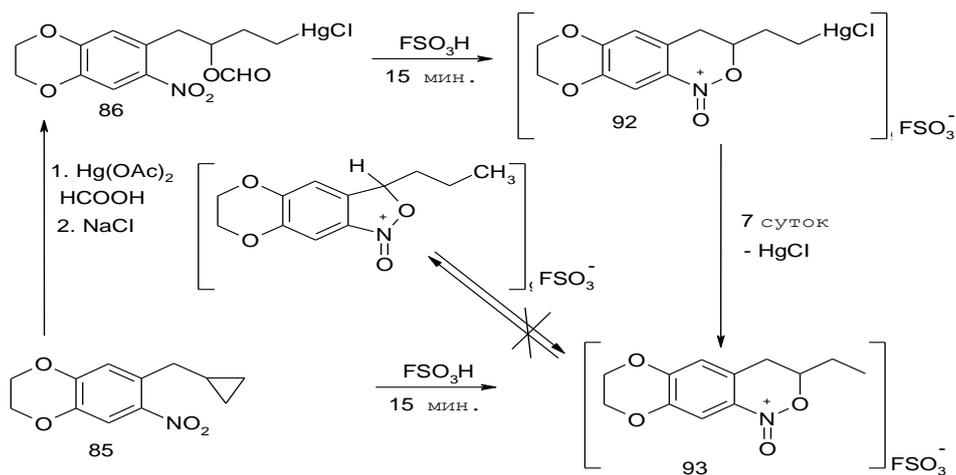


Рис. 11. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (D_2SO_4) соединения (92)

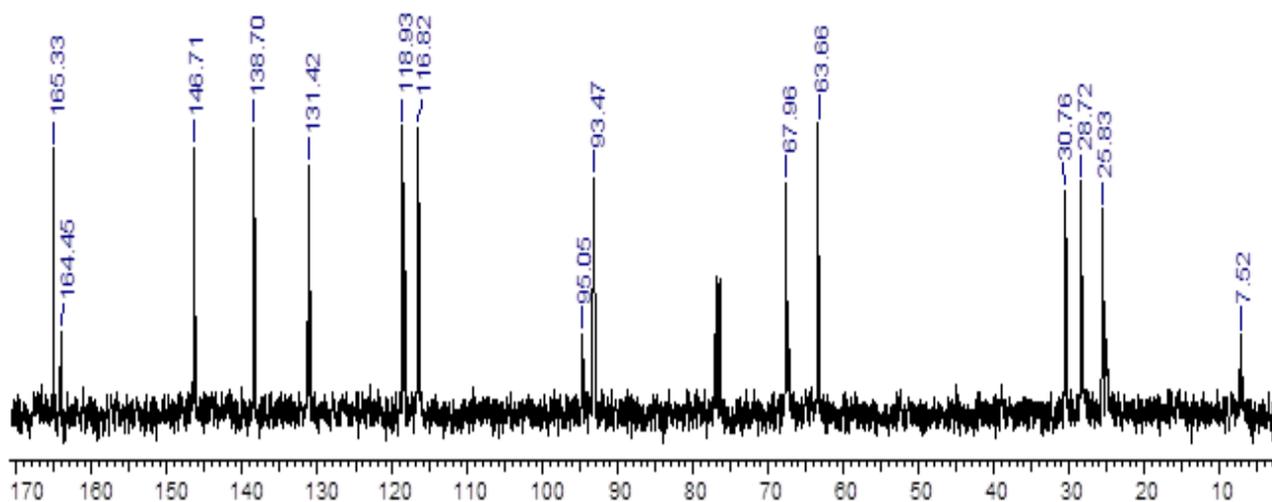


Рис.12 Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д., ртутьсодержащего циклического иона (92) во FSO_3H

Спустя неделю, спектрально замечено частичное демеркурирование ртутьсодержащего шестизвенного иона (92) (появление в спектре сигналов

немеркурированного шестизвенного циклического иона *3,4-дигидро-N-оксо-3-этил-6,7-этилендиокси-2,1-бензоксазиний фторсульфонат* (93).

Этот процесс протекает хотя и значительно медленнее, чем его аналога (то есть формирование и в этом случае соответствующего о-нитрофенилбутена-2, ответственного за демеркурирование, также осуществляется), но самое интересное, что изомеризация демеркурированного шестизвенного иона (93) в пятизвенный ион в заметной степени не наблюдается даже при выдерживании иона (93) в течение месяца. По всей вероятности, атомы кислорода этилендиокси - фрагмента в ионе (93) в сильной кислоте (FSO_3H) протонирована, что делает невыгодным образование изомерной пятизвенной структуры иона (типа 94).

Кроме подтверждения структуры циклического иона (93), образовавшегося из ртуторганического сольвоаддукта (86), методом ПМР, мы синтезировали его непосредственно из 7-нитро-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана (85) растворением во фторсульфоновой кислоте. Записали спектр ПМР этого раствора (рис.11,12) и показали, что оба спектра отвечают ионам и идентичны [247,260].

При этом показали, что и циклические ионы шестизвенной структуры, образовавшиеся непосредственно из нитросоединения (85), также не претерпевают изомерных переходов при длительном выдерживании во фторсульфоновой кислоте.

Интересно, что при растворении сольвоаддукта (86) в D_2SO_4 меркурсодержащих шестизвенный циклический ион также образуется, и его спектральные характеристики были практически идентичны таковым для аналогичных ионов, полученных во фторсульфоновой кислоте. Этот результат позволил нам получить химическое доказательство существования и участия в дальнейших превращениях ртуторганического иона (92).

С этой целью мы растворили меркурсольвоаддукта при 20°C в концентрированной H_2SO_4 и через 20 минут записали спектр ЯМР ^1H (см.

рис.12); обработав сернокислый раствор ледяной водой мы выделили твердый продукт и записали его спектр в $CDCl_3$.

Выделенное соединение оказалось хлормеркурбутанолом (87), спектральные характеристики которого были (ПМР-и ИК-спектров) были идентичны спектральным характеристикам соединения (87), полученного гидролизом меркурсульво-аддукта (86).

Поскольку ранее было установлено, что шестизвенные циклические ионы, существующие в концентрированной серной кислоте при обработке ледяной водой количественно превращаются в о-нитрофенилбутанолы-2, мы можем утверждать, что меркурированный бутанол (87) образовался из меркурзамещенного шестизвенного циклического иона (92) и, который, следовательно, по стабильности в кислотах (H_2SO_4 и FSO_3H) действительно превосходит стабильность аналогов, не содержащих этилендиокси группы.

Схема 75

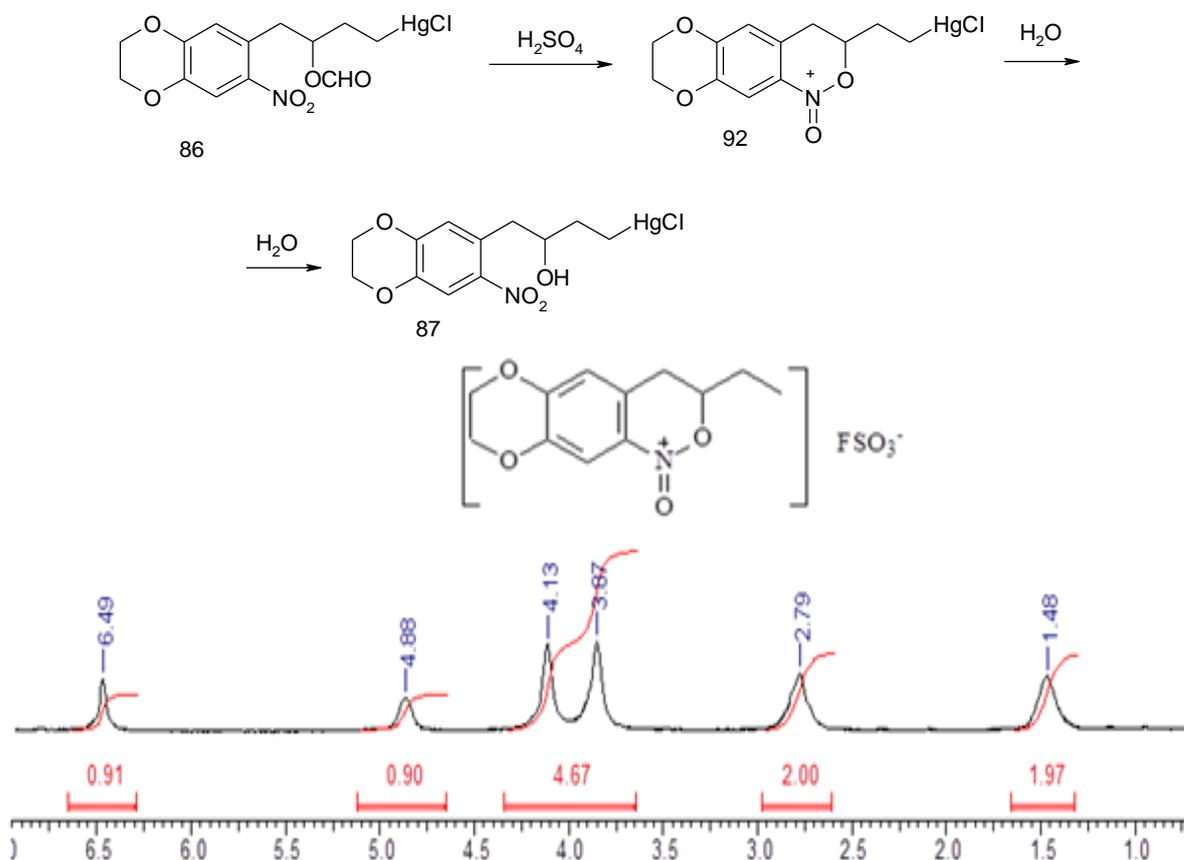


Рис.13 Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., циклического иона (93) во FSO_3H .

По всей вероятности, на устойчивости циклических ионов (92) и на меньшей скорости их демеркурирование сказывается тот же фактор, который обуславливает практическое отсутствие изомерного перехода ионов (93) в (54) и обратно.

Следует отметить, что (например, в спектрах ЯМР ^{13}C) величины химических сдвигов циклического иона (92) в серной и фторсульфоновой кислоте все же отличались, но незначительно.

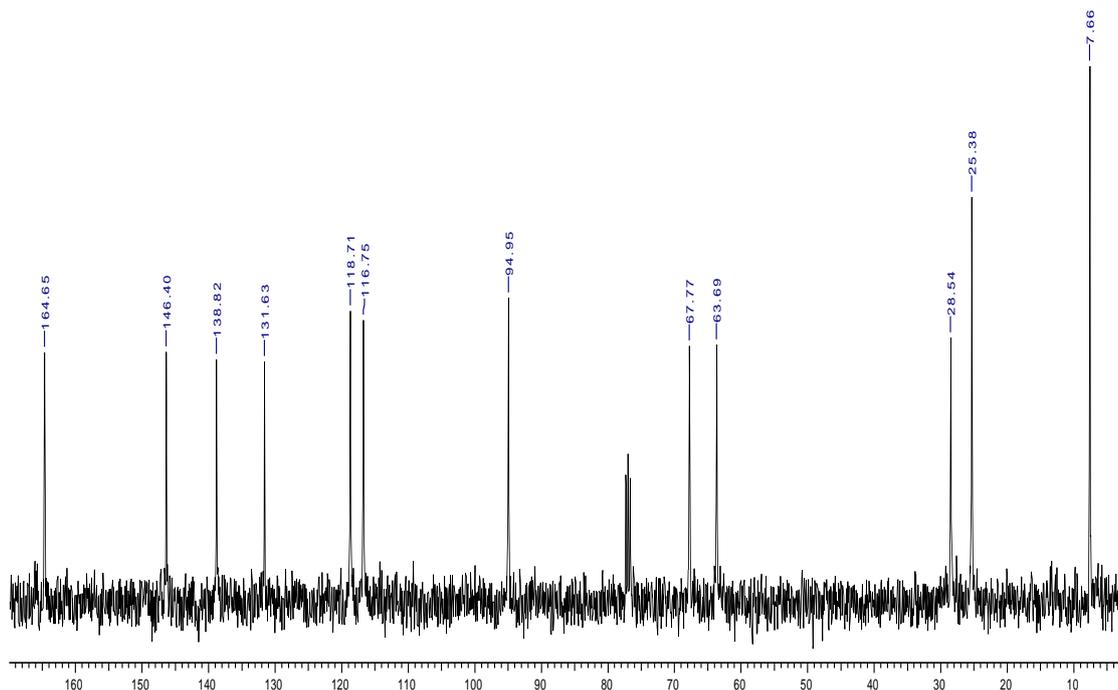


Рис. 14 Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д., циклического иона (93) во FSO_3H

Таблица 20.

Спектр ЯМР ^{13}C циклического иона (78) в D_2SO_4 и FSO_3H (алифатическая часть).

Ион	Кислота	Химический сдвиг, δ , м.д.			
		C^a	C^b	C^c	C^d
	FSO_3H	33.47	96.22	26.28	35.87
	D_2SO_4	28.72	93.37	25.83	30.76

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C металлированного иона 2,1-бензоксазиния (92) и его неметаллированных аналогов (93) (см. экспериментальную часть) свидетельствуют об их однотипности. Циклический характер ионов (92,93)

подтверждается характеристическими сдвигами сигналов протонов при гомобензильным атомах углерода [5.28, 5.26 м.д. соответственно (спектры зарегистрированы в FSO₃H)] и, что более важно, химическими сдвигами сигналов ¹³C тех же атомов [например, для пары ионов (92,93) химические сдвиги гомобензильных атомов имеют значения 93.47 и 94.95 м.д. соответственно], которые весьма удовлетворительно коррелируют с соответствующими химическими сдвигами ¹H и ¹³C, установленными для строго доказанных ранее циклических структур ионов 1-алкил-3,4-дигидро-N-оксо-3-алкил-2,1-бензоксазиния.

Химические сдвиги протонов групп CH₂HgCl и CH₃ в спектрах ионов (92,93) в FSO₃H практически идентичны (0.93 и 0.92 м.д. соответственно), что дает основание сомневаться в сохранении остатка ртути в гетероциклическом ионе (92) на момент записи спектра ЯМР ¹H. Поскольку известно, что ионы 3,4-дигидро-N-оксобензоксазиния (74), полученные из о-нитробензилцикло-пропана в H₂SO₄ при обработке ледяной водой, практически количественно превращаются в 1-(2-нитрофенил)бутан-2-ол, мы провели аналогичную обработку сернокислотного раствора ионов (85). В результате образовались соответствующие бутан-2-олы, но хлормеркургруппа при этом сохранялась.

Этот эксперимент свидетельствует, с одной стороны, о наличии хлормеркургруппа в циклическом ионе (92) на момент записи спектров ЯМР, химический сдвиг протонов группы CH₂HgCl в ионе (92), действительно, отвечает этому фрагменту, а с другой стороны, подтверждает наше предположение о том, что ионы (92-93) не подвергаются непосредственному протодемеркурированию, и что демеркурирование, действительно, происходит в меркурпроизводных аллильного типа.

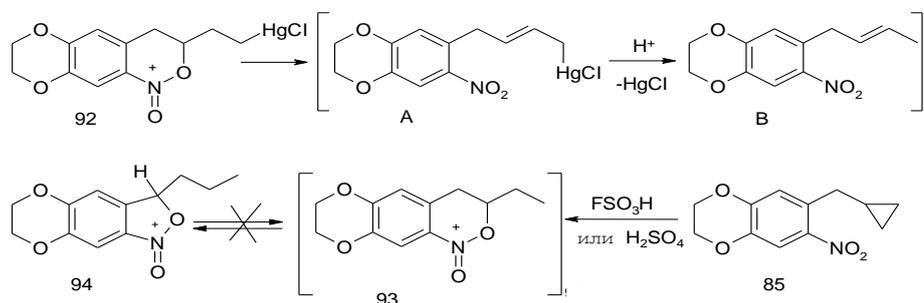
Объясняя наблюдаемое значительное различие в устойчивости циклических ионов (82) и (92-93), структуры которых различаются лишь наличием в их ароматических фрагментах электронодонорные группировок в положениях 4 и 5, мы полагаем, что резкое увеличение устойчивости

металлированных ионов (92) связано со способностью атомов кислорода указанных заместителей протонироваться в сильных кислотах, что, по всей вероятности, значительно повышает прочность связи между гомобензильным атомом углерода и атомом кислорода нитрогруппы, участвующей в образовании гетероциклических ионов.

Следствием этого может быть ингибирование формирования из иона (92) аллильных меркурипроизводных (А) и, следовательно, протодемеркурирования.

В отличие от ионов 3,4-дигидро- N -оксобензоксазиния (74), способных претерпевать изомерный переход в ионы бензизоксазолиниевых структуры (85), подобная изомеризация ионов 3,4-дигидро- N-оксо-3-этил-6,7-этилендиокси- (93) не происходит, по крайней мере, за время, за которое первоначально количественно образовавшиеся ионы (74) превращаются в равновесную смесь ионов (74) и (85).

Схема 76



Очевидно, и в этом случае на способность иона бензоксазиния (93) к изомеризации в ионы бензизоксазолиния (94) влияет тот же фактор, который обуславливает стабильность металлированных циклических ионf (92) в растворах используемых кислот [270-271].

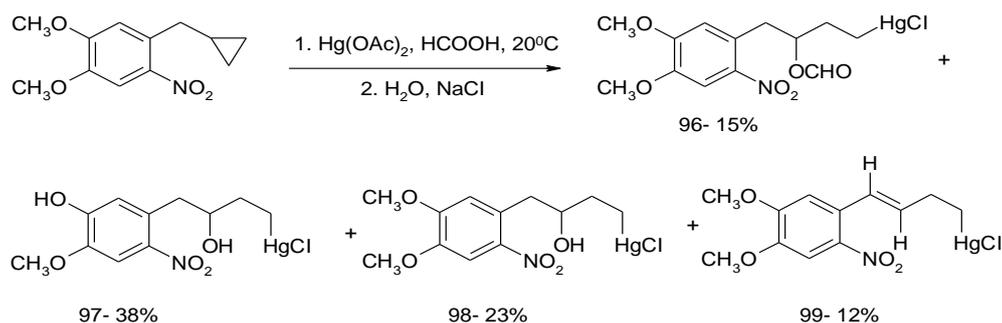
III.3.3.3. Меркурирование 4,5-диметокси-2-нитро бензилциклопропана

При сольвомеркурирования бензилциклопропана (85) было показано, что 4,5-этилендиокси- 2-нитробензилциклопропан (85) в принятых условиях ведут себя аналогично 2-нитробензилциклопропан, тогда как поведение 4,5-

диметокси-2-нитробензилциклопропана (95), родственного по структуре соединению (85), значительно отличается от поведения последнего [247,260].

Если в работе [247,260] показано, что из соединения (85) в реакции сольвомеркурирования в преобладающем количестве образуется 1-(4,5-этилендиокси-2-нитрофенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутан (86) и следы 4-хлормеркурбутан-2-ола (87), то из диметоксизамещенного бензилциклопропана (95) образуется сложная смесь продуктов реакции [272-273], из которой после разделения получены (4,5-диметокси-2-нитрофенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутан (96), 1-(5-гидрокси-4-метокси-2-нитрофенил)-4-хлормеркурбутан-2-ол (97), 1-(4,5-диметокси-4-метокси-2-нитрофенил)-4-хлор-меркурбутан-2-ол (98) и (E)-1-(4,5-диметокси-2-нитрофенил)-4-меркурбут-1-ен (99).

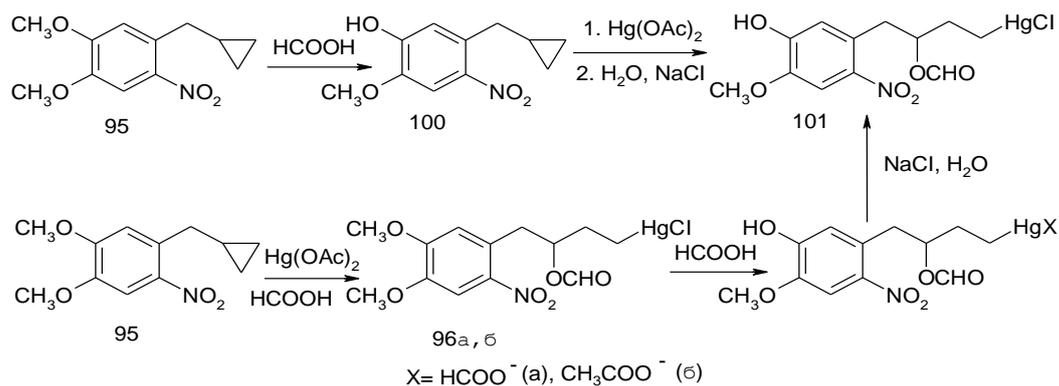
Схема 77



То, что сольвомеркурирования 4,5-диметокси- 2-нитробензилциклопропана (95) в муравьиной кислоте, в отличие от 4,5-этилендиокси-2-нитробензилциклопропана (85), сопровождается расщеплением простой эфирной связи (трансформация одной из метоксигрупп в ароматическом ядре в гидроксильную) [соединение (97)], может быть объяснено, если принять во внимание способность к более легкому кислотнo-катализируемому сольволизу метоксигрупп в 1,2-диметоксибензоле по сравнению с этилендиоксигруппа в 1,4-бензодиоксане [83]. Как и следовало ожидать, региоселективному сольволизу подвергается метоксигрупп в соединении (85), активированная сильным электроноакцепторным заместителем.

В данном случае важно обсудить, по какой причине в продуктах реакции не обнаруживается 1-(5-гидрокси-4-метокси-2-нитрофенил)-4-хлор-меркурбутан-2-ил формиат (101), если кислотнo катализируемoe расщепление метоксигрупп при сольвомеркурировании соединения (95) происходит либо до (а), либо после (б) сопряженного присоединения ацетата ртути к циклопропановому кольцу (схема реак.).

Схема 78

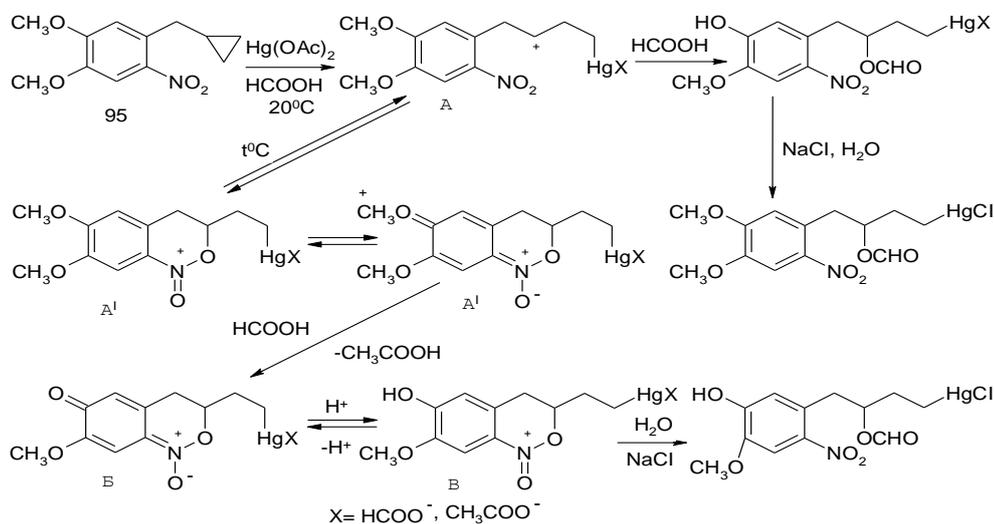


Ранее при исследовании сольвомеркурирования фенил- [181, 197] и бензилциклопропана [220] в муравьиной кислоте было показано, что формилоксизамещенные ртутьорганические соединения образуются уже в условиях реакции, и что формилоксигруппа сохраняется в аддуктах и после обработки реакционных смесей насыщенным водным раствором NaCl.

Эти данные позволяют предположить, что образование 1-(5-гидрокси-4-метокси-2-нитрофенил)-4-хлормеркурбутан-2-ол (97), происходит по схеме, не включающей стадию стабилизации формиат анионом карбениевого гомобензильного иона А, образующегося при раскрытии циклопропанового кольца исходного соединения (100) при действии иона ацилоксимеркурия. По всей вероятности, сольвомеркурирование бензилциклопропана (100) в принятых условиях происходит одновременно по двум направлениям, одно из которых приводит к классическим продуктам сопряженного меркурирования (путь а), а другое - к «аномальному» аддукту, который может образоваться из ртутьсодержащего циклического иона N-оксо-2,1-бензоксазния А' путь б).

Расщепление эфирной связи метоксигрупп в положении 5 может происходить именно в циклическом ионе А', поскольку в бензилциклопропана (100) сольволиз метоксильных групп не протекает в муравьиной кислоте при 20°C в отсутствие меркурацетата.

Схема 79



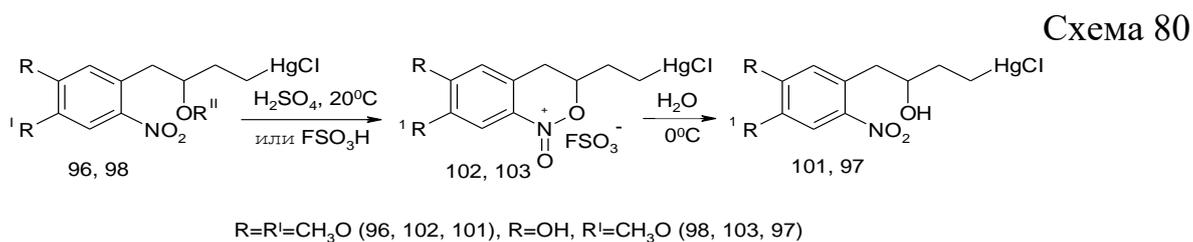
Подтверждением того, что формирование гидрокс группы в гомо-бензильном положении продукта реакции (88) происходит действительно в циклическом ионе N-оксо-2,1-бензоксазиния В, может служить то, что подобные циклические ионы, образующиеся из 2-нитробензилциклопропана при действии кислот и существующие в этих кислотах до их нейтрализации, при обработке водой превращаются в 1-нитрофенилбутан-2-ол [220].

III.3.3.4. Кислотно – катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана.

Первые стабильные металлизированные ионы 3,4-дигидро- -N-оксо-2,1- бензоксазиния

При растворении хлормеркурзамещенных арилбутанов (96, 98) в индивидуальных кислотах, а также в смеси серной и трифторуксусной кислот сразу после смешения реагентов образуются прозрачные растворы, выпадения ртутных солей не наблюдается по крайней мере в течение 48-72 ч, а в спектрах ЯМР ¹H этих растворов фиксируются сигналы протонов,

соответствующие только структурам металлизированных циклических ионов (102,103).



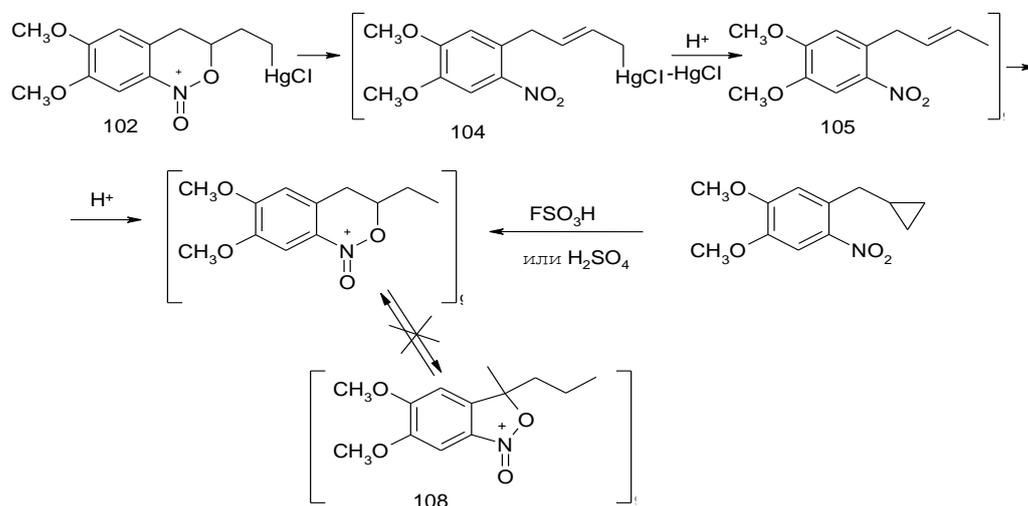
При выдерживании растворов ионов (102,103) в указанных кислотах при 20°C в течение 48-72 ч наблюдается их постепенное помутнение, а в спектрах ЯМР ¹H, зарегистрированных через указанное время, идентифицируются сигналы протонов неметаллированного иона 3,4-дигидро-6,7-диметокси-N-оксо-3-этил-2,1-бензоксазиния (102). Совершенно очевидно, что образование неметаллированного циклического иона (102) из меркурированных аналогов (102,103) осуществляется подобно тому, как происходит образование неметаллированного иона из ртуросодержащего иона только трансформация ионов (102,103) в принятых условиях протекает значительно медленнее.

Строение образующегося в процессе протодемеркурирования иона (102) неметаллированного аналога (104) подтверждено нами не только идентификацией соответствующих сигналов протонов в спектрах ЯМР ¹H смесей ионов (102,104), но и встречным синтезом неметаллированного циклического иона (104) из 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана (94) в H₂SO₄ или FSO₃H и сравнением их спектральных характеристик.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C металлизированных ионов 2,1-бензоксазиния (102) и их неметаллированных аналогов (104) (см. экспериментальную часть) свидетельствуют об их однотипности. Циклический характер ионов (102,104) подтверждается характеристическими сдвигами сигналов протонов при гомобензильных атомах углерода [5.28, 5.26 и 5.27, 5.26 м.д. соответственно (спектры зарегистрированы в FSO₃H)] и, что более важно, химическими сдвигами сигналов ¹³C тех же атомов [например, для иона (104) химические сдвиги гомобензильных атомов имеют значения 93.47 м.д.], которые весьма

удовлетворительно коррелируют с соответствующими химическими сдвигами ^1H и ^{13}C , установленными для строго доказанных ранее [259] циклических структур ионов 1-алкил-3,4-дигидро- N -оксо-3 -алкил-2,1-бензоксазиния.

Схема 81



Химические сдвиги протонов групп CH_2HgCl и CH_3 в спектрах ионов (102,106) в FSO_3H практически идентичны (0.93 и 0.92 м.д. соответственно), что дает основание сомневаться в сохранении остатка ртути в гетероциклическом ионе (85) на момент записи спектра ЯМР ^1H . Поскольку известно [246], что ионы 3,4-дигидро- N - оксобензоксазиния, полученные из о-нитробензилциклопропана в H_2SO_4 при обработке ледяной водой, практически количественно превращаются в 1-(2-нитрофенил)бутан-2-ол, мы провели аналогичную обработку сернокислотного раствора иона (102).

В результате образовались соответствующие бутан-2-олы (98,99), но хлормеркургруппа при этом сохранялась. Этот эксперимент свидетельствует, с одной стороны, о наличии хлормеркургруппа в циклических ионах (102 105) на момент записи спектров ЯМР, химический сдвиг протонов группы CH_2HgCl в ионе (89), действительно, отвечает этому фрагменту, а с другой стороны, подтверждает наше предположение о том, что ионы (102 103) не подвергаются непосредственному протодемеркурированию, и что демеркурирование, действительно, происходит в меркурпроизводных аллильного типа.

Объясняя наблюдаемое значительное различие в устойчивости циклических ионов (82) и (102 103), структуры которых различаются лишь наличием в их ароматических фрагментах электронодонорных группировок в положениях 4 и 5, мы полагаем, что резкое увеличение устойчивости металлизированных ионов (102 103) связано со способностью атомов кислорода указанных заместителей протонироваться в сильных кислотах, что, по всей вероятности, значительно повышает прочность связи между гомобензильным атомом углерода и атомом кислорода нитрогруппы, участвующей в образовании гетероциклических ионов. Следствием этого может быть ингибирование формирования из иона (102) аллильных меркурпроизводных (104) и, следовательно, протодемеркурирования.

В отличие от ионов 3,4-дигидро- N -оксобензоксазиния (74), способных претерпевать изомерный переход в ионы бензизоксазолиниевые структуры (75) [246], подобная изомеризация иона 6,7- диметокси-2,1-бензоксазиния (106) не происходит, по крайней мере, за время, за которое первоначально количественно образовавшиеся ионы (74) превращаются в равновесную смесь ионов (74) и (75). Очевидно, и в этом случае на способность ионов бензоксазиния (106) к изомеризации в ионы бензизоксазолиния (108) влияет тот же фактор, который обуславливает стабильность металлизированных циклических ионов (102, 103) в растворах используемых кислот.

III.4. Возможности функционализации аддуктов реакции

меркурирование арилциклопропанов

III.4.1. Галогендемеркурирование меркурисольвоаддуктов.

Известно [274], что остаток ртутного фрагмента при алифатическом атоме углерода может легко замещаться на галоген. Эта реакция является одной из наиболее изученных в ряду ртутьорганических соединений. Характерной особенностью этой реакции, по сравнению с другими реакциями расщепления связи углерод - ртуть, является изменение

механизма реакции в зависимости от условий, в первую очередь от растворителя.

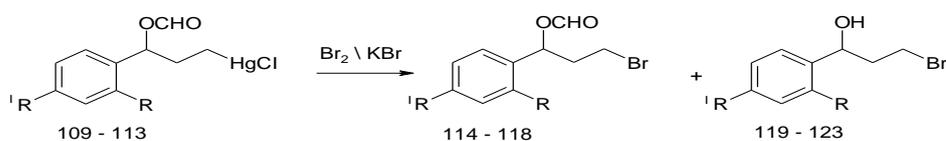
Целью изучения этой реакции в применении к меркурсолювоаддуктам, полученных из соответствующих арилциклопропанов, является выяснение особенности ее протекания, а также показать перспективность ее использования в тонком органическом синтезе и для получения биологически активных веществ.

Ранее было установлено, что замещение ртути содержащих фрагментов у атомов углерода на галоген происходит без изменения остальной части молекулы, если в ртутиорганическом соединении не присутствуют группировки, способные подвергаться действию реагента (см. например. В связи с этим мы полагали, что строение образовавшихся в этой реакции галогенидов будет отвечать строению исходных ртутиорганических соединений.

Сначала обменную реакцию проводили действием молекулярного брома в хлороформе на металлоорганические соединения (109-113) в условиях, обычно используемых для трансформации ртутиорганических соединений в галогенпроизводные. Однако выходы целевых веществ в этом случае были далеки от высоких; несмотря на то, что время реакции было даже более длительным, чем в ранее описанных случаях.

Значительно лучшие результаты были получены при проведении реакции соединений (109-113) с бромом, в метаноле и в присутствии солевых добавок. Во-первых, выходы соответствующих бромпроизводных были существенно выше (см. табл. 15) и, во вторых, время реакции значительно сокращалось (от 48 до 2-х часов).

Схема 82

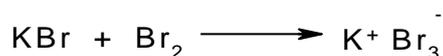


R= NO₂, R¹=H (109, 114, 119), R=H, R¹= NO₂ (110, 115, 120)
R=H, R¹=Br (111, 116, 121), R=NO₂, R¹= π -pe π -C₄H₉ (112, 117, 122)
R=NO₂, R¹=Br (113, 118, 123)

Первоначально образуется донорно-акцепторный комплекс брома с молекулами метанола, в котором уже анионная часть молекулы брома способна, в свою очередь, координироваться с атомом ртути [280-281]. Это приводит к тому, что формируется циклическое переходное состояние - предшественник конечных продуктов реакции.

Повышение скорости бромдемеркурирование меркурисольвоаддуктов в присутствии солевых добавок является, очевидно, следствием образования комплексного аниона Br_3^- , который выступает в качестве электрофильного бромлирующего агента.

Схема 83



Взаимодействие ртутьорганического соединения с трибромидионом, как полагают [275-281], начинается с нуклеофильной атаки отрицательного конца аниона Br_3^- на атом ртути, а в результате формируется переходное состояние, близкое к тому, которое уже рассматривалось выше, и образование которого являлось следствием нуклеофильного катализа метанолом. Добавленный бром-анион играет роль того же нуклеофильного катализатора, но более эффективного, чем метанол.

Интересно, что при бромдемеркурирование метокси- и ацетоксизамещенных металлорганических соединений бромзамещенные арилпропаны образуются без осложнений [286-287], а в тех же условиях формилгидроксипроизводные наряду с заменой ртутьсодержащего фрагмента на бром претерпевают частичную трансформацию сложноэфирной группы в спиртовую.

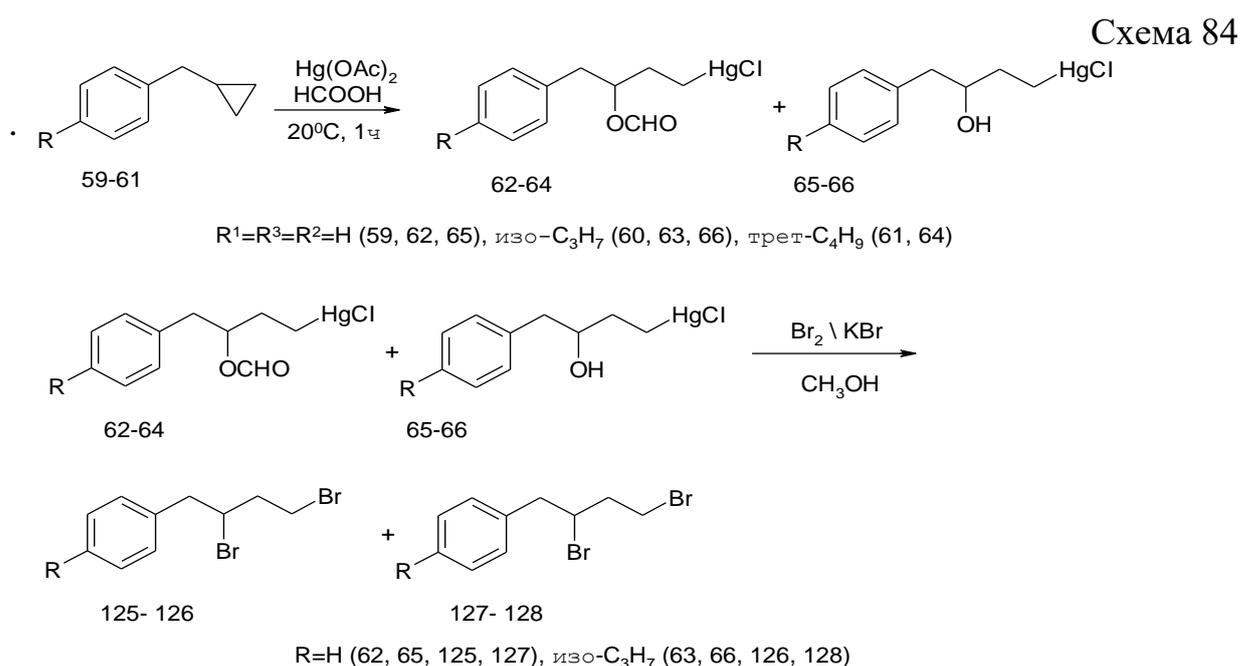
Нами было показано [220], что при изучение поведения бензилциклопропанов (59-61) в условиях реакции Левиной, в которых осуществляется сопряженное меркурирование фенилциклопропана и его пара-алкилзамещенных, бензилциклопропановые аналоги реагируют

подобным образом-присоединение ртутного фрагмента и нуклеофила также осуществляется по связи C₁-C₂ трехуглеродного цикла.

В результате после обработки реакционной смеси раствором NaCl образуются 1-фенил-4-хлормеркур-2-формилбутаны (62-64). Строение указанных веществ было подтверждено данными спектров ПМР и химическим путем - превращением меркур сольвоаддуктов в соответствующие 2,4-дибромфенилбутаны (125-131).

Насколько можно судить на основании анализа спектров ПМР реакционных смесей можно сказать, что в ходе реакции в преобладающем количестве образуются соответствующие ртутьсодержащие формиаты (62-64), которые уже при попытке очистить их колоночным хроматографированием на любом носителе в значительной степени трансформируются в гидроксилсодержащие ртутьорганические соединения (65-67). Строение последних, выделенных практически в индивидуальном состоянии, было подтверждено данными спектров ИК и ПМР.

Чистый формиат (67), который удалось выделить только в результате очистки аддуктов, полученных при меркурирование из п – трет. бутилбензилциклопропана (61), при бромдемеркурирование давал исключительно 1-(4-трет.бутилфенил)-2,4-дибромбутан (129).



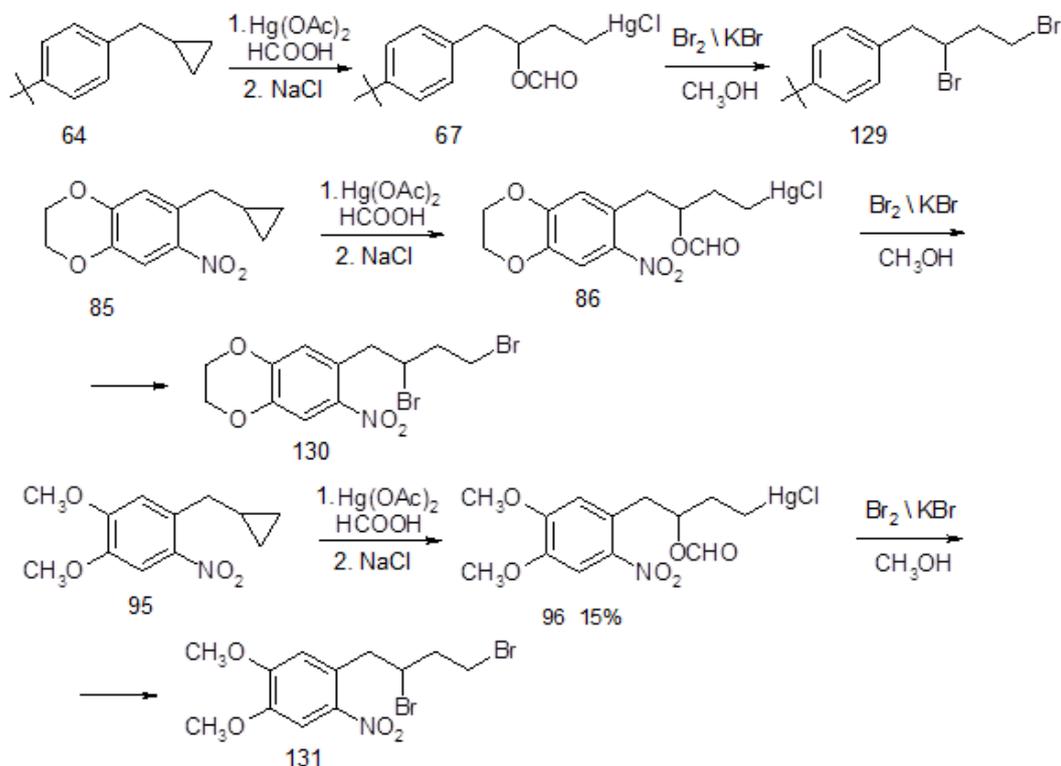
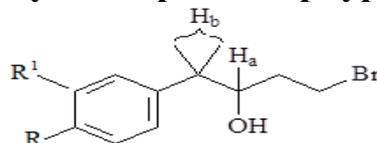


Таблица 21.

Спектры ПМР продуктов бромдемеркурирование (127,128).

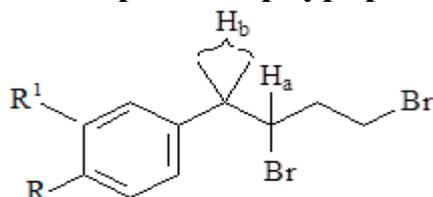


№ соединения	R	ароматические протоны	ОН	H _a	H _b	-CH ₂ -	-CH ₂ -Br
127	R = R ¹ = H	7.25-7.45 (м) (5H)	2.75 (м) (1H)	3,55(м) (1H)	2.85-2.2.95(м) (2H)	1,6-1,7 (м) (4H)+ OH	3,85(м) (2H)
128	R ₁ = i-Pr R = H	7.1-7.5(д,д) (4H)	2.9(м) (1H)	3,95(м) (1H)	2.9(д,д) (2H)	1.75(м) (2H)	3.55 (м) (2H)

В том случае, когда не удавалось выделить формилоксиаддукты в чистом виде, как, например, в случае пара-изопропилбензилциклопропана, для бромдемеркурирование использовалась смесь соединений (63) и (66). При этом образовывалась смесь 1-(4-изопропилбензил)-2,4-дибромпропана (126) и 1-(4-изопропилбензил)-3-бромпропанола (128), которую уже можно

было разделить на индивидуальные образцы, которые идентифицировались на основании данных ПМР, ИК-спектров, а также данных элементного анализа.

Таблица 22.
Спектры ПМР продуктов бромдемеркурирование (125-126, 129-131).



№ соединения	R; R ¹	ароматические протоны	H _a	H _b	-CH ₂ -	-CH ₂ -Br
125	R = R ¹ = H	7.22-7.28(м) (5H)	5.0(м) (1H)	2.75-2.90 (м)(2H)	1,85- 2,05 (м) (2H)	3,75(м) (2H)
126	R = i-Pr R ¹ = H	7.1-7.5(д.д) (4H)	4.00(м) (1H)	2.75(д.д) (4H)	1.95(м) (2H)	3.7(м) (2H)
129	R = t-Bu R ¹ = H	7,15-7,40 (д.д) (4H)	4,05(м) (1H)	2.65-2.85 (м)(2H)	2,05(м) (2H)	3,60(м) (2H)
130	R = R ¹ = -OCH ₂ - CH ₂ O-	7,7-7,8(с)(1H) 6,8-6,9-(с) 1H)	4,07(м) (1H)	2.55-2.75 (м)(2H)	2,15(м) (2H)	3,55(м) (2H)
131	R = R ¹ = CH ₃ O	7,7-7,8(с)(1H) 6,8-6,9-(с) 1H)	4,07(м) (1H)	2.55-2.75 (м)(2H)	2,15(м) (2H)	3,55(м) (2H)

Одним из объяснений относительно низкой устойчивости формилгидроксигруппы по сравнению с ацетилгидроксигруппой при галогендемеркурирование соответствующих ртутьорганических соединений может служить то, что в указанных соединениях присутствует альдегидная группа, как фрагмент муравьиной кислоты, которая обладает восстановительными свойствами.

Очевидно, при действии окислителей (Br_2) формилгидроксигруппы ртутизамещенных соединений частично трансформируется, образуя гидроксильный фрагмент и CO_2 .

Таблица 23.

Результаты галогендемеркурирование ртутиорганических соединений

ртутиорганических соединений	Условия реакции		Продукт реакции	Выход, % ^a
	Реагент	Растворитель		
62	$\text{Br}_2 \text{KBr}$	CH_3OH	125, 127 (3:2) ^б	89 ^в
65	$\text{Br}_2 \text{KBr}$	CH_3OH	125, 127 (3:2) ^б	67
63	$\text{Br}_2 \text{KBr}$	CH_3OH	126, 128 (3:2) ^б	61
66	$\text{Br}_2 \text{KBr}$	CH_3OH	126, 128 (3:2) ^б	68
64	$\text{Br}_2 \text{KBr}$	CH_3OH	129 ^б	67
67	$\text{Br}_2 \text{KBr}$	CH_3OH	129 ^б	70
130	$\text{Br}_2 \text{KBr}$	CH_3OH	130	82
131	$\text{Br}_2 \text{KBr}$	CH_3OH	131	80

- а) Выходы указаны, считая на вступившее в реакцию исходное соединение;
 б) В скобках приведены соотношения соответствующих сложных эфиров и спиртов;
 в) Здесь и далее приведены суммарные выходы

Подробным изучением доведения меркурформилоксиаддуктов (62-64) в условиях бромдемеркурирование было установлено, что, во-первых, формирование того или иного продукта реакции зависит от условий ее проведения (температура, время реакции), во-вторых, что образование соответствующих спиртов (65-67) является вторичным процессом, т.е. формированию продуктов расщепления сложно-эфирной группы предшествует процесс бромдемеркурирование.

Специальным опытом было показано, что формилгидрокси-бромпропаны (62-64) при обработке их метанольным раствором брома количественно превращаются в бромпропанола (65-67).

Следовательно, из продуктов сольвомеркурирования арилциклопропанов реакцией галогендемеркурирование могут быть получены соответствующие арилированные производные 3-бромпропанолов.

Особый интерес представляет превращение хлормеркурформилгидроксипропанов, поскольку из них могут быть синтезированы арилированные 3-галогенпропанола, которые нельзя получить оксимеркурирования соответствующих арилциклопропанов с последующим галогендемеркурирование (речь идет о веществах, полученных из арилциклопропанов с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре).

Таким образом, данные хлормеркурпроизводные, легко образующиеся при меркурирование арилциклопропанов, могут быть использованы в органическом синтезе для получения соединений, которые весьма сложно синтезировать другими методами.

III.4.2. Анионотропные превращения 1-(2-нитрофенил) -3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте

Известно, что проблема синтеза орто-нитрозоацилбензолов, весьма важных полупродуктов для тонкого органического синтеза, связана, по существу, с проблемой создания двух электроноакцепторных группировок в соседних положениях бензольного кольца. Определенные перспективы в этом плане открывают внутримолекулярные реакции орто-замещенных нитробензолов, способных в процессе, превращения генерировать карбениевый ионы бензильного типа [129].

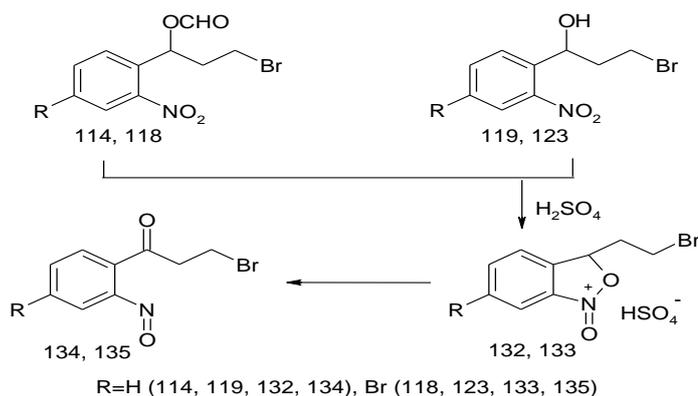
Однако, если использовать для синтеза соответствующих нитрозоацилбензолов 2-нитрофенилциклопропана - наиболее доступные исходные вещества из приведенных выше, то оказывается, что генерировать циклический интермедиат, отвечающий за формирование 2-нитрозоацил-

бензолов, из 2-нитрофенилциклопропанов, содержащих в малом цикле электроноакцепторные заместители, под действием концентрированной серной кислоты не удастся.

Например, 1-бром или 1-хлор-2-(о-нитрофенил)циклопропаны не перегруппировываются в соответствующие β -галоген-2-нитропропиофеноны под действием концентрированной серной кислоты даже при 30 °С. Мы предположили, что 1-(2- нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанола (**119**, **123**) , или их сложные эфиры (**114**, **118**) могут быть использованы в синтезе указанных β -галогеннитропропиофенонов.

Прямые доказательства генерации циклических интермедиатов (типа **132,133**) методами ЯМР ^1H и ^{13}C были получены только для ртути содержащих ионов, которые относительно медленно протодемеркурировались в использовавшихся сильных кислотах.

Схема 85



В связи с этим получение новых данных о возможностях образования из 1-(2- нитрофенилов)- (**119**) и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолов- (**134**), или их сложных эфиров (**123,133**) циклических ионов (**134,135**) и об их стабильности в растворах сильных кислот, о возможностях изомерных превращений этих ионов, а также их трансформации имеют важное значение как с практической, так и теоретической точки зрения.

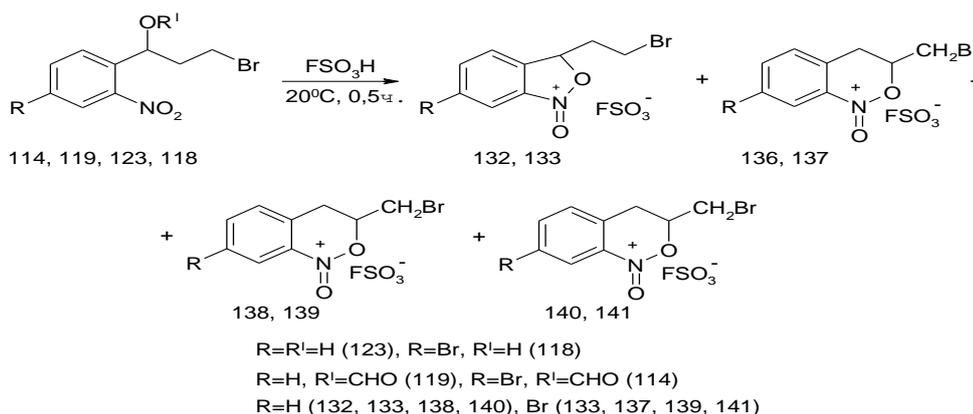
Для этого мы синтезировали 1-(2- нитрофенилов)- (**119**) и 1-(4-бром-2-нитрофенил)- 3-бромпропанолов- (**132**), или их сложных эфиров (**114,118**) и изучили их поведение во фторсульфоновой кислоте.

Так, было показано, что под действием фторсульфоновой кислоты в интервале температуре 0-10°C из 1-(2- нитрофенилов)- (118) и 1-(4-бром-2- нитрофенил)3-бромпропанолов- (132), или их сложных эфиров (114,118) образуются растворы соответствующих циклических ионов (132, 133), которые через определенное время в каждом случае образуются равновесные смеси пяти- и шестизвенных ионов (136-141), соотношение которых определяет термодинамика изомерных переходов указанных ионов (см. схему 2 и [285-290], которые осуществляются через промежуточно образующиеся *орто*-нитроалкенилбензолы (142, 143 см. схему реакции.).

Пятизвенные гетероциклические ионы (132-133), отличающиеся от ионов [246] только наличием атома брома в алкильном заместителе, образуются и из соответствующих *орто*-нитрофенилсодержащих галогенопроизводных (119, 114, 123, 118) (см. схему реакции.), при растворении их во фторсульфоновой кислоте.

При этом уже на кинетически контролируемой стадии происходит образование циклических фторсульфонаты (132-133), наблюдаются *анионотропные* превращения последних и, как следствие, возникновение циклических фторсульфонаты (146-151), см. схему).

Схема 86



Анионотропия очень распространена для аллильных соединений, содержащих заместители, способные к миграции в виде стабильных анионов, такие, как хлор - бром -, гидроксил. Одна из причин этого связана с тем, что аллильный карбониевый ион относительно стабилен. Образующаяся при *анионотропии* катионная форма сильно стабилизирована мезомерией,

что делает заполнение электронного секстета переходного состояния энергетически выгодным [280].

С другой стороны, некоторые заместители, а именно окси - и галоген группы, которые могут уходить в виде стабильных гидроксил - или галогенах ионов, проявляют тенденцию к миграции, если образующийся при этом карбониевый ион может быть стабилизирован наличием подходящих структурных фрагментов. В данном случае бромид ион способен к миграции так как при этом карбониевый ион может быть стабилизирован бензольном кольцом.

Как видно из таблицы 1, уже через 0.5 часа после растворения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их формиатов (**119, 114, 123, 118**) в FSO_3H в реакционной смеси содержится только 45% и 34% галогенфторсульфонатов (**132,133**), а их содержание после 4 часов выдерживания при 20°C уменьшается до 33% и 31% соответственно, при одновременном увеличении количества ионов бенз[2,1]оксазиний фторсульфонаты (**138-143**) [285-286]. Важно отметить, что в превращении бромфторсульфонатов (**132-133**) наблюдается их *изомерный переход* в галогенирование ионы (**132,133**) по схеме, что не характерно для превращений металлизированных циклических ионов, образующихся из сольвоаддуктов *орто*-нитрофенилциклопропанов во фторсульфоновой кислоте [129].

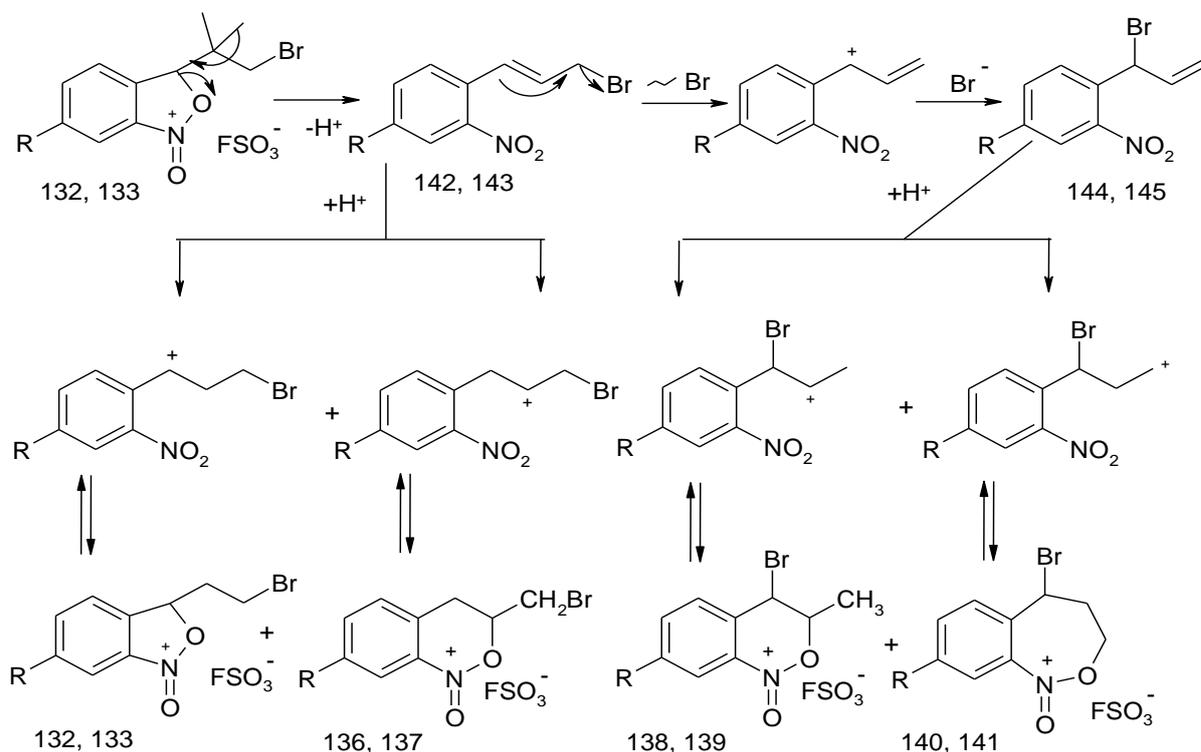
Различие в поведении металлизированных [164,206] и неметаллизированных (**136-141**, см. схему) циклических ионов во фторсульфоновой кислоте, по всей вероятности, связано с различной реакционной способностью образующихся на промежуточной стадии изомерных превращений *орто*-нитроалкенилбензолы (**142-145** см. схему). Если единственный путь превращения непредельных соединений (**144-145**) это *анионотропные* превращения последних и, как следствие, образование соответствующих фторсульфонаты (**138-141**, схема), то нитроалкен, содержащий в аллильном положении меркурхлоридную группу, в принятых условиях легко протодемеркурируется.

Таблица 24.

Зависимость состава фторсульфонаты циклических ионов, полученных взаимодействием 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их формиатов (119, 114 123, 118) с FSO_3H от времени реакции и природы заместителя а ароматическом ядре

Исходный аддукт	R	Время реакции, ч	Фторсульфонаты, содержание в %			
			132, 133	136, 137	138, 139	140, 141
119,114	H	0.5	132 (45)	136 (17)	138 (18)	140 (20)
123,118	Br	0.5	133 (43)	137 (17)	139 (26)	141 (14)
119,114	H	4	132 (33)	136 (14)	138 (39)	140 (12)
123,118	Br	4	133 (31)	137 (16)	139 (42)	141 (11)
114	H	48	132 (24)	136 (15)	138 (51)	140 (10)
123,118	Br	48	133 (21)	137 (11)	139 (63)	141 (5)

Схема 87



Далее было показано, что в реакционных смесях, выдержанных при 20°C в течение 48ч, содержание пятичленных фторсульфонаты (132-133) уменьшается ~ в 2 раза по сравнению с их количеством, установленным в случае первоначального анализа методом ЯМР ^1H (см. табл.23). В то же

время количество шестичленных фторсульфонаты (**138-139**) значительно возрастает, при том, что через указанный промежуток времени (48ч) в спектрах ЯМР ^1H реакционных смесей уже практически не идентифицируются фторсульфонаты циклических ионов (**136-137**) и (**140-141**).

Строение циклических ионов (**132-133**) подтверждалось данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C (см. экспериментальную часть) и сопоставлением характеристических химических сдвигов сигналов ^1H и ^{13}C этих ионов с соответствующими параметрами металлизированного фторсульфоната N-оксо-3-(β -хлормеркурэтил)бенз[2,1]изоксазолиния и его неметаллизированного аналога, строение которых было строго доказано в работе [285-290].

Главный вопрос, на который необходимо было ответить, анализируя данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в циклической или открытой форме существуют фторсульфонаты ионов, образовавшиеся из галогенпропанолов (**119, 123**) и их сложных эфиров (**114, 118**) во фторсульфоновой кислоте. В экспериментальной части приведены характеристические химические сдвиги алифатических протонов для фторсульфонаты (**132-133**) и (**136-141**) образовавшихся из галогенпропанолов (**119, 123**) и их сложных эфиров (**114,118**).

Сопоставление химических сдвигов протонов H^7 , H^8 и H^9 металлизированных ионов и фторсульфонаты (**132, 133**) позволяет сделать вывод об однотипности структур ионов и, следовательно, о том, что ионы (**132, 133**) являются фторсульфоната N-оксо-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния (**132**) и N-оксо-6-бром-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния (**133**), соответственно.

Дополнительные подтверждения циклического характера ионов (**132, 136**) и о том, что эти ионы содержат пятизвенную структуру аннелированного гетероцикла были получены сопоставлением химических сдвигов атомов C^7 , C^8 , C^9 металлизированных ионов и фторсульфонаты (**132, 136**) в спектрах ЯМР ^{13}C (смотрите экспериментальную часть).

Как можно видеть из экспериментальной части, химические сдвиги для бензильные атомов (C^7) металлизированных ионов [164, 217] и фторсульфонаты N-оксо-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния (132) и N-оксо-6-бром-3-(β -бром-этил)-бенз[2,1]изоксазолиния (133) имеют близкие значения (94.61, 96.82, и 97.10, 97.90, соответственно), что свидетельствует об идентичности приведенных структур.

В свою очередь значения химических сдвигов атомов C^7 указывает на циклический характер ионов, поскольку соответствующие химические сдвиги бензильные атомов в ионах открытой структуры должны были бы находиться в значительно более слабом поле. Экспериментально установлено, например, что сигнал бензильного атома углерода в фенилдиметилкарбениевом ионе проявляется при 225 м. д.

Что касается других галогенированных фторсульфонаты (136-141), возникающих в реакционной среде сразу после растворения галогенпропанолов (119,123) и их сложных эфиров (114, 118), то их образование в результате *изомерного перехода* галогенированных ионов (132, 133) может быть представлено следующей схемой (см. схему).

Идентификация других галогенированных фторсульфонаты (136-141), осуществлялась сравнением их спектральных характеристик (см. экспериментальную часть) с параметрами, полученными для этих ионов в работах, а строение семизвенных циклических ионов (140, 141) подтверждено данными спектров ЯМР 1H .

Из сопоставления состава фторсульфонаты, образовавшихся на кинетически-контролируемом этапе реакции галогенпропанолов (119, 123) и их сложных эфиров (114, 118) с фторсульфоновой кислотой (табл.1, 0.5 ч) и состава фторсульфонаты на равновесной (термодинамической) стадии (табл.1, 84 ч) можно сделать вывод о преобладающей термодинамической стабильности фторсульфонаты (138, 139) многократно превосходящую стабильность фторсульфонаты (136, 137) и (140, 141).

Интересно отметить, что образующиеся сразу после смешения галогенпропанолов (119, 123) и их сложных эфиров (114, 118) с фторсульфоновой кислотой ионы N-оксо-5-бром-бенз[2,1]оксазепиния (140, 141) за время достижения термодинамического равновесия (84 ч, см. табл. 23) полностью трансформируются в отвечающие им изомеры (138, 139, табл.23). Относительно низкая стабильность подобных семизвенных ионов была ранее установлена для фторсульфонаты N-оксо-3-метил-бенз[2,1]оксазепиния, которые настолько быстро трансформировались во фторсульфонаты N-оксо-3-этилбензоксазиния, что их не удалось идентифицировать спектрами ЯМР при 20⁰С. В этом плане стабильность фторсульфонаты (138, 139) оказалась несколько выше, что позволило идентифицировать их методом ЯМР ¹Н (см. экспериментальную часть).

Под действием фторсульфоновой кислоты в интервале температуре 0-10⁰С из 1-(2- нитрофенилов) и 1-(4-бром-2-нитрофенил)3-бромпропанолов, или их сложных эфиров через определенное время в каждом случае образуются растворы циклических ионов, наблюдаются *анионотропные* превращения последних и, как следствие, возникновение смеси пяти- и шестизвенных циклических фторсульфонаты, соотношение которых определяет термодинамика изомерных переходов указанных ионов.

Таким образом, найден, что при взаимодействии 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с FSO₃H на кинетически контролируемой стадии в преобладающем количестве образуются фторсульфонаты N-оксо-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния и N-оксо-6-бром-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния, соответственно.

По мере выдерживания этих ионов в FSO₃H при 20⁰С наблюдается анионотропные превращения последних и, как следствие, возникновение циклических фторсульфонаты 3,4-дигидро-N-оксо-3-бромметил-[2,1]-бензоксазиния, 3,4-дигидро-N-оксо-4-бром-3-метил-[2,1]-бензоксазиния и N-оксо-5-бром-[2,1]-бензоксазепиния. Полное анионотропные превращение фторсульфонаты осуществляется за 84 часа с момента растворения 1-(2-

нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолов, или их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте.

III.4.3. Кислотно-катализируемое превращение 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанов в 2-нитрозопропиофеноны

В 1970 году было установлено, что о-нитрофенилциклопропана и о-нитростирол под действием концентрированной серной кислоты количественно перегруппировываются в соответствующие нитрозоацилбензолов [129].

С тем чтобы решить задачу синтеза неизвестных до наших исследований металлоорганических арил нитрозосоединений, в настоящей работе мы предположили, что соединения типа (23,24 и 109-112), образующиеся в результате реакции о-нитрофенилциклопропанов с ацетатом ртути (II) в подходящем растворителе, могут быть использованы в перегруппировке в условиях, описанных для о-нитрофенилциклопропанов [181].

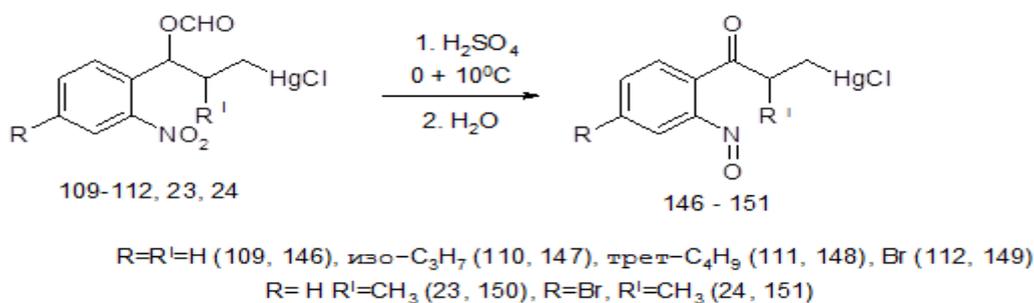
Как видно из строения соединений (23,24 и 109-112) в них по существу сняты пространственные ограничения внутримолекулярному участию нитрогруппы в стабилизации потенциальных карбениевый ионов и значительно снижена возможность внутреннего контакта нитрогруппы с хлормеркур-группа.

С целью получить экспериментальные подтверждения высказанному предположению, мы изучили поведение меркурзамещенные нитрофенилпроизводных (23,24 и 109-112) в условиях сернокислотной изомеризации о-нитрофенилциклопропана [133,197,198,304].

Действительно оказали, что меркурированные эфиры (23,24 и 109-112) содержащие электронодонорные заместители в ароматическом ядре, способны перегруппировываться в условиях, при которых соответствующие нитрозокетоны образуются из 2-нитрофенилциклопропанов, т.е. под

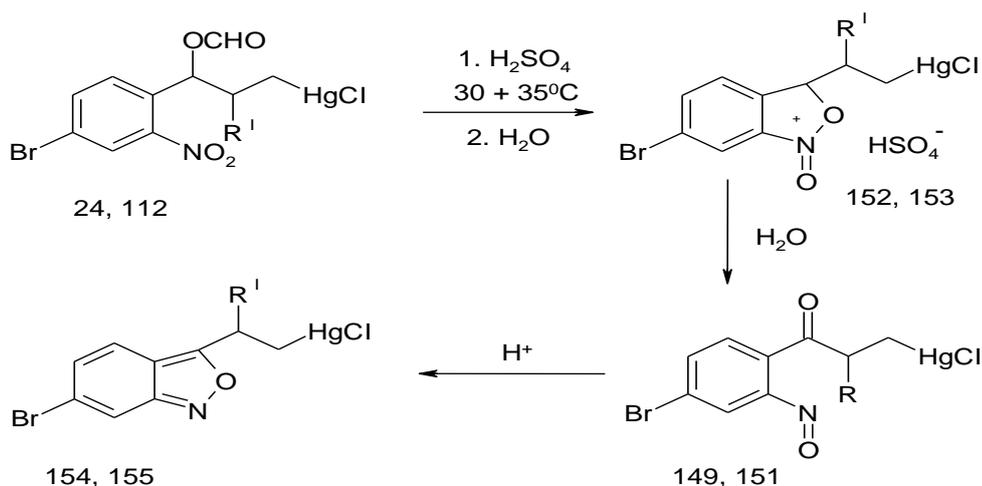
действием концентрированной серной кислоты. Отличие состояло лишь в том, что перегруппировка меркурзамещенные о-нитроарилпропанолов и их эфиров (**23,24** и **109-112**) требовала более высоких температур (см. табл.25).

Схема 88



В отличие от поведения соединений (**109-111, 23**). 1-(4 бром-2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропилформиаты (**24** и **112**) в принятых условиях не давал нитропропиофеноны (**149, 151**). Соединения (**24** и **112**) с концентрированной серной кислотой не реагировали даже при $+20^\circ\text{C}$; при повышении же температуры до $+30 +35^\circ\text{C}$ значительная часть исходных соединений осмеялась и после соответствующей обработки реакционной смеси ледяной водой с не высоким выходом был выделен бензизоксазолы (**154, 155**), а не нитропропиофеноны (**149,151**).

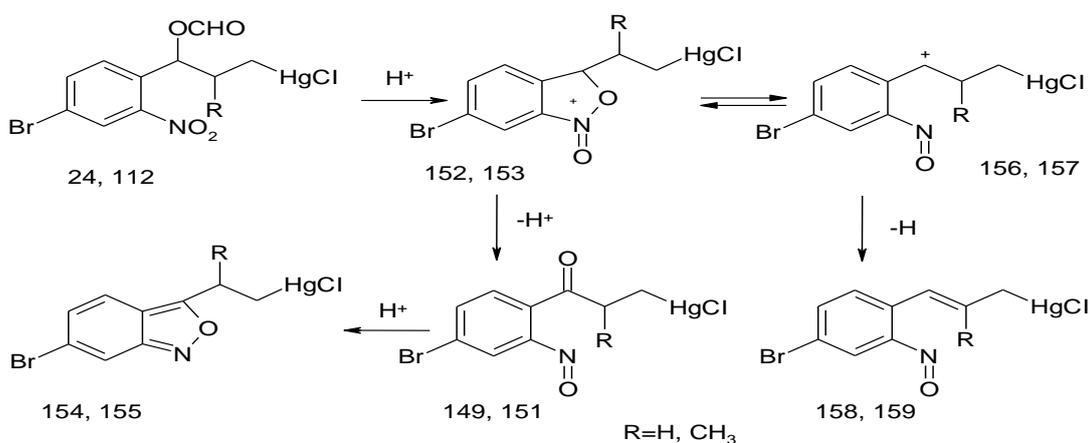
Схема 89



Объясняя результат превращения бромпроизводных (**24** и **112**) в концентрированной серной кислоте, мы склонны полагать, что при относительно высоких температурах ($30-35^\circ\text{C}$) формирующиеся

соответствующие циклические ионы (**152**, **153**, см. схему реакции), очевидно, способны, с одной стороны, депротонироваться и превращаться в соответствующие нитрозосоединений (**149**, **151**), дающие в результате бензо[с]изоксазолы (**158**, **159**). а с другой стороны, давать ионы открытой структуры (типа **155**, **157**), которые, в свою очередь, могут быть предшественниками также лабильного в условиях реакции 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропена-1 (**158**).

Схема 90



Причиной депротонирование при переходах от **152**, **153** к **149**, **151** и от **156**, **157** к **158**, **159** может быть как относительно высокая температура (30+35°C), так и наличие следов воды, основные свойства которой при указанной температуре проявляются в большей степени, чем при более низких температурах.

С тем, чтобы в принципе исключить возможность участия воды в процессе превращения меркурпроизводных (**24**, **112**), мы провели реакцию указанных соединений в среде олеума (6 мол.%). Оказалось, что в этих условиях формирующиеся циклические ионы (**152**, **153**) более устойчивы и в результате после обработки раствора ионов ледяной водой они с высокими выходами превращаются в β-хлормеркур-4-бром-2-нитропропиофенон (**149**, **151**) (см. табл.25).

Увеличение реакционной способности соединений (**23**, **24** и **109-112**) в олеуме по сравнению с реакцией в концентрированной серной кислоте, очевидно, связано не столько с повышением кислотности среды, сколько с

наличием в ней свободных молекул SO_3 . Можно предположить, что молекула SO_3 в принятых условиях участвует в формировании более легко уходящей из бензильного положения группировки, по типу активации карбинолов кислотами Льюиса в реакциях нуклеофильного замещения.

Таблица 25.

**о-Нитропропиофеноны полученные превращение соответствующий
ртути-сольваддуктов в условиях сернокислотной изомеризации о-
нитрофенилциклопропанов**

Исходные соединения, №	Условия реакция		Нитрозокетон		
	Т ⁰ С	Реагент	R	№	Выход, %
109	-15-20	конц. H_2SO_4	H	152	35
109	-5-10	олеум			66
110	-15-20	конц. H_2SO_4	Изо- C_3H_7	153	62
110	-5-10	олеум			84
111	-15-20	конц. H_2SO_4	трет- C_4H_9	154	64
111	-5-10	олеум			88
112	-15-20	конц. H_2SO_4	Br	155	-
112	-5-10	олеум			76
23	-15-30	конц. H_2SO_4	H	156	54
23	-5-10	олеум			76
24	-15-20	конц. H_2SO_4	Br	157	-
24	-5-10	олеум			72

Результатом этого может быть, с одной стороны, повышенная способность к гетеролизом связи углерод-кислород и соответственно образование ионов бензильного типа, и с другой - усиление электрофилности бензильного положения, что может стимулировать внутримолекулярное взаимодействие нуклеофила нитрогруппы - с развивающимся карбениевый центром и следовательно, формирование циклических ионов, ответственных

за образование нитрозокетоны. Важно отметить, что найденные условия перегруппировки ртутьорганических соединений (23, 24 и 109-112) в нитрозоацилбензолов (145-151) можно использовать и в других случаях.

Полученные данные позволяют предположить, что в превращениях о-нитропроизводных (см. табл.25) важную роль играют электронные эффекты заместителей, расположенных в пара-положении к алкильному фрагменту. Поскольку активность соединений (23, 24 и 109-112) перегруппировке заметно изменяется в зависимости от природы заместителей (трет- $C_4H_9 > Br > H$), есть все основания считать, что влияние этих заместителей сказывается на энергии гетеролиза эфирной связи C-O, обуславливающей генерированием карбениевого иона бензильного типа.

Заслуживает внимания относительно высокая реакционная способность бром производного (112): по-видимому, активность этого соединения по сравнению с незамещенным аналогом (109) обусловлена способностью не поделенной пары электронов атома брома участвовать в стабилизации развивающегося иона бензильного типа.

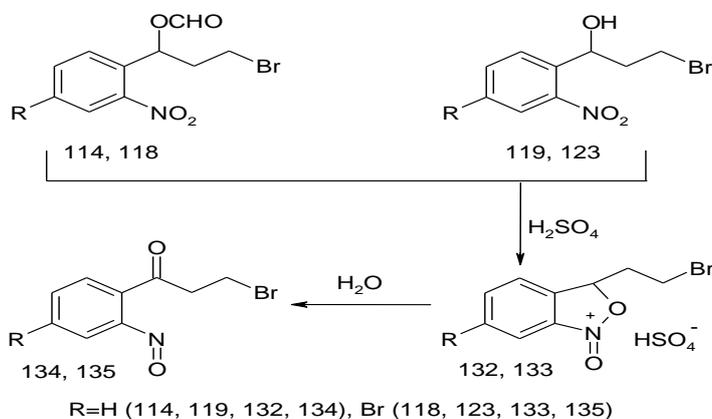
Интересно, что аналогичная закономерность наблюдается и в случае перегруппировки пара-замещенных о-нитрофенилциклопропанов под действием концентрированной серной кислоты в соответствующие о-нитропропиофеноны [129].

III.4.4. Кислотно-катализируемое превращение 3-бром-2-метил-1-(- 2-нитрофенил)-1-пропанолов и их сложных эфиров в 2-нитропропиофеноны

Разрабатывая стратегию синтеза новых органических соединений на основе указанных аддуктов, мы нашли, что соединения, образующиеся в процессе галогендемеркурирование последних, являются интересными синтонами. Вообще говоря, проблема синтеза *орто*-нитрозоацилбензолов, весьма важных полупродуктов для тонкого органического синтеза, связана, по существу, с проблемой создания двух электроноакцепторных группировок

в соседних положениях бензольного кольца. Определенные перспективы в этом плане открывают внутримолекулярные реакции орто-замещенных нитробензолов, способных в процессе превращения генерировать карбениевый ионы бензильного типа.

Схема 91



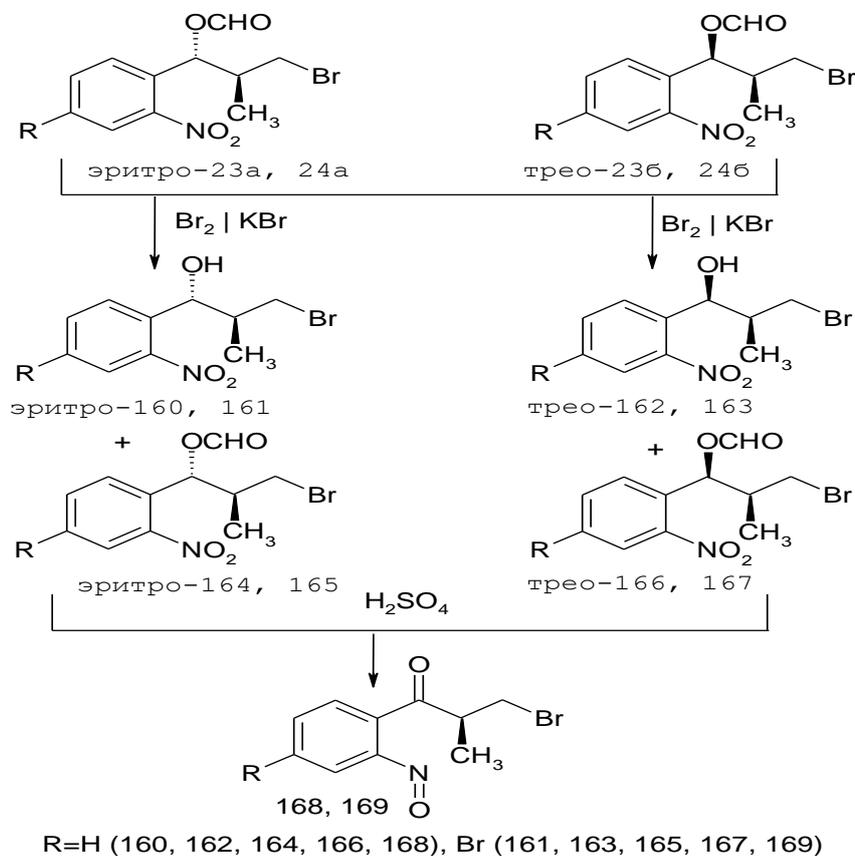
Мы предположили, что 3-бром-2-метил-1-(2-нитрофенил) пропанола, 3-бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил) пропанола (160-163) и их сложные эфиры (формиаты 164-167) легко и с высоким выходом, образуемые при галогендемеркурирование соответствующих меркурсульвоаддуктов (23а,б и 24а,б), могут быть использованы в синтезе указанных β-галогеннитрозопропиофенонов (168, 169).

Действительно, нам удалось показать, что под действием 96%-ой серной кислоты в интервале температуры 0-10°C из 1-(2-нитрофенил)- и 3-бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанола (160-163) или их сложных эфиры (164-167) образуются сернокислотные растворы соответствующих циклических ионов [291], которые при последующей обработке ледяной водой превращаются в β-бромзамещенные 2-нитрозопропиофеноны (168, 169), выходы составляют 56 и 35%, соответственно).

Мы предположили, что причиной сравнительно низкого выхода нитрозокетоны (168,169) в 96% серной кислоте является как относительно высокая температура реакции (0+10°C), так и наличие следов воды.

С тем чтобы практически исключить возможность участия воды в процессе формирования циклических ионов из галогенидов (160-167) реакцию провели в олеуме (d, 1,86).

Схема 92



Оказалось, что при использовании олеума нитрозокетоны (168,169) образуются с более высокими выходами, чем при использовании концентрированной серной кислоты (см, таблица 26).

При этом так же, как и в случаях превращения хлормеркур-сольвоаддуктов в соответствующие β -меркурированные о-нитрозо-ацилбензолы [197], нам удалось подтвердить, что перегруппировка формилгидроксипропанов (164-167) или соответствующих карбинолов (160-163), в условиях сернокислотной изомеризации о-нитрофенилциклопропанов, на 1-(2-ниарофенил)-3-бром-1-онитрозопропиофеноны (168,169), осуществляется через стадию образования циклических ионов N-оксо бензизоксазолиния которые [291], как следует из эксперимента, более устойчивы в олеуме, чем в 96%-ой серной кислоте.

Таблица. 26.

Условия изомеризации галогенпроизводных (160-167) в нитрозокетоны (168,169)

Исход. соедин.№	Условия реакции		Нитрозокетон		
	T ⁰ C	Реагент	R	№	Выход %
<i>эритро</i> -160	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	H	168	52
<i>эритро</i> -161	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	H	168	58
<i>трео</i> - 162	-5-10	олеум	H	168	80
<i>трео</i> - 163	-5-10	олеум	H	168	85
<i>эритро</i> -164	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	Br	169	34
<i>эритро</i> - 165	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	Br	169	42
<i>трео</i> - 166	-5-20	олеум	Br	169	73
<i>трео</i> - 167	-5-20	олеум	Br	169	65

Строение всех полученных β-галогенированных нитрозосоединений (168-,169) подтверждалось данными физико-химических методов исследования а также химическими превращениями.

Таким образом, то, что не удается осуществлять прямыми реакциями о-нитрофенилциклопропанов с серной кислотой, легко реализуется постадийным путем - получением ртутьорганических аддуктов о-нитрофенилциклопропанов и перегруппировкой их в соответствующие нитрозоацилбензолов. Найденные реакции значительно расширяют возможности синтеза ароматических нитрозосоединений, получение которых иными путями весьма затруднительно.

III.5. Использование 2-нитрозопропиофенонов в синтезе 1,4-бенздиазепинонов-2

III. 5.1. Синтезы на основе β-хлормеркур-2-нитрозопропиофенонов

Из материала, обсуждавшегося в предыдущих разделах, нетрудно видеть, что ртутьсодержащие аддукты, получаемые сольвомеркурированием *o*-нитрофенилциклопропанов, могут использоваться в синтезе полифункциональных ароматических производных заданного строения. В самом деле, способность циклопропанового кольца в *o*-нитрофенилциклопропане и его *para*-замещенных производных легко присоединять ацетат ртути в среде муравьиной кислоты, в метаноле или в уксусной кислоте с образованием соответствующих γ -меркурированных эфиров пропанола [197-198], способность последних (под действием боргидридом натрия и в присутствии нитро ароматического соединения) претерпевать восстановление сложноэфирной группы с сохранением ртутного фрагмента [292-294], или галогендемеркурирование ртуторганических аддуктов, а также способность указанных *o*-нитрофенил пропанолов и их эфиров превращаться в соответствующие β -замещенные *o*-нитропропиофеноны [277, 297-298], открывают широкие перспективы для синтеза замещенных полифункциональных ароматических и гетероциклических соединений, получение которых иными путями весьма затруднительно.

Особо следует отметить широкие возможности, которые возникают с появлением способа синтеза весьма труднодоступных β -замещенных 2-нитропропиофенонов, а также соответствующих γ -меркурированных пропанолов и их формиатов.

Ниже на примере отдельных превращений β -хлормеркурзамещенных 2-нитропропиофенонов будет показана перспективность использования указанных соединений в синтезе новых ртутьсодержащих веществ.

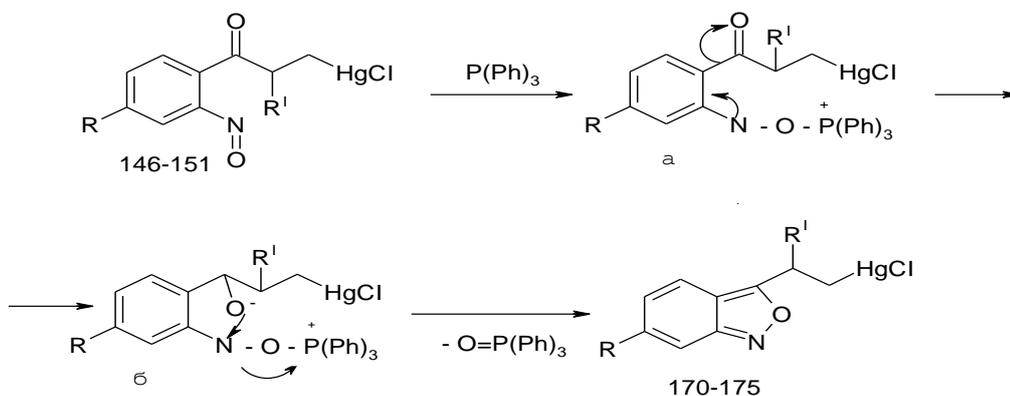
Известно [300], что *o*-нитроацилбензолы могут легко дезоксидироваться под действием таких реагентов как триэтилфосфин [301], трифенилфосфина [302,306] или бисульфит натрия [303], давая продукты как меж-, так и внутримолекулярных реакций. Мы показали, что β -хлормеркурзамещенных 2-нитропропиофеноны способны вступать в

реакцию с указанными реагентами, причем во всех случаях хлормеркургруппа в ходе реакции не затрагивается.

Так, при действии трифенилфосфина на β -замещенные о-нитропропиофеноны (146-151) в бензоле с высокими выходами образуются соответствующие 3-(β - хлормеркурэтил)-бенз[с]изоксазолы (170-175); при этом заместители, находящиеся в ароматическом ядре исходного субстрата, практически оказывают влияние только на скорость реакции (нитропропиофеноны с электроноакцепторными заместителями реагируют значительно медленнее, чем с электронодонорными), а не на ее направление.

Важно отметить, что при действии эквимолекулярных количеств трифенилфосфина на нитропропиофеноны, содержащие в пароположении к пропионильному фрагменту ацетильную или нитрогруппу, последние в условиях реакции не затрагиваются. Это дает основания предположить, что реакция начинается с атаки восстановителя по нитрогруппы; образующийся интермедиат (а) затем вовлекает во внутримолекулярную реакцию соседний карбонильный фрагмент [310-311].

Схема 93



При восстановительной циклизации о-нитрозоацилбензолов (146-151) под действием трифенилфосфина восстановителем является атом фосфора, предоставляющий свои электроны атому кислорода нитрогруппы. Подобную восстановительную способность, как известно, может проявлять и атом серы в бисульфит ионе.

Мы изучили взаимодействие также и этого восстановителя с β -хлормеркурзамещенными о-нитропропиофеноны (146-151) и показали, что при этом последние также превращаются в соответствующие меркурирование бенз[с]изоксазолы (170-175). Сведения об бензизоксазолы, полученных дезоксидированием меркурированных о-нитропропиофенонов, представлены в табл. 27

Схема 94



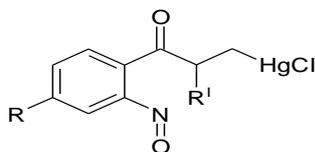
R=H, R¹=H (146, 170), R¹=H, R= изо-C₃H₇ (147, 171)

R¹=H, R= трет-C₄H₉ (148, 172), R¹=H, R=Br (149, 173)

R=H, R¹=CH₃ (150, 174), R=Br, R¹=CH₃ (151, 175)

Таблица 27.

Бенз[с]изоксазолы общей формулы, полученные дезоксидированием о-нитропропиофенонов



Исход. нитро-зокетон, №	R	R ¹	Бенз[с] изоксазол №	Время реакции, час	Выход %	
					P(C ₆ H ₅) ₃	NaHSO ₃
146	H	H	170	1	60	60,5
147	изо-C ₃ H ₇	H	171	1	67	73
148	трет-C ₄ H ₉	H	172	1	69	75
149	Br	H	173	6	62	59
150	H	CH ₃	174	24	54	51
151	Br	CH ₃	175	24	52	47

Важно отметить, что восстановительная циклизация под действием бисульфита натрия протекает даже с более высокими выходами. Принимая во внимание это обстоятельство, а также дешевизну бисульфата натрия, можно рекомендовать этот метод, как предпочтительным, для синтеза хлормеркурзамещенных бенз с изоксазолов.

Ранее было найдено [302], что при действии газообразного хлористого или бромистого водорода на о-нитропропиофеноны в бензоле с высокими выходами образуются смеси 5- и 7-галогензамещенных бенз [с] изоксазолов, процесс протекает таким образом, что параллельно с формированием гетероциклической системы осуществляется внедрение атома галогена в ароматическую часть молекулы.



Схема 95

Оказалось, что в идентичных условиях ртутьорганическое соединение (146) также образует смесь 5- и 7-хлорзамещенных бенз-[с]изоксазолов (176, 177); при этом хлормеркурная группа сохраняется в конечном продукте реакции.

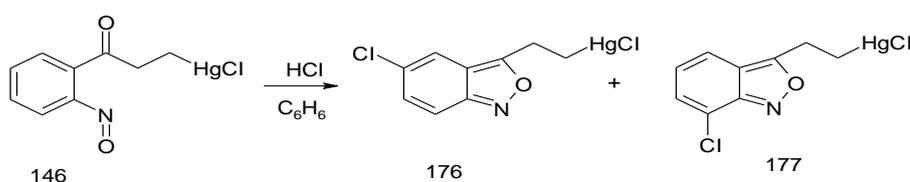


Схема 96

В указанных условиях формирование системы бенз [с] изоксазола из о-нитрокетона предполагает протонированные либо карбонильной (путь 1), либо нитрозогруппы (путь 2) и доследующую внутримолекулярную атаку возникающего катиона на потенциальный нуклеофильный центр.

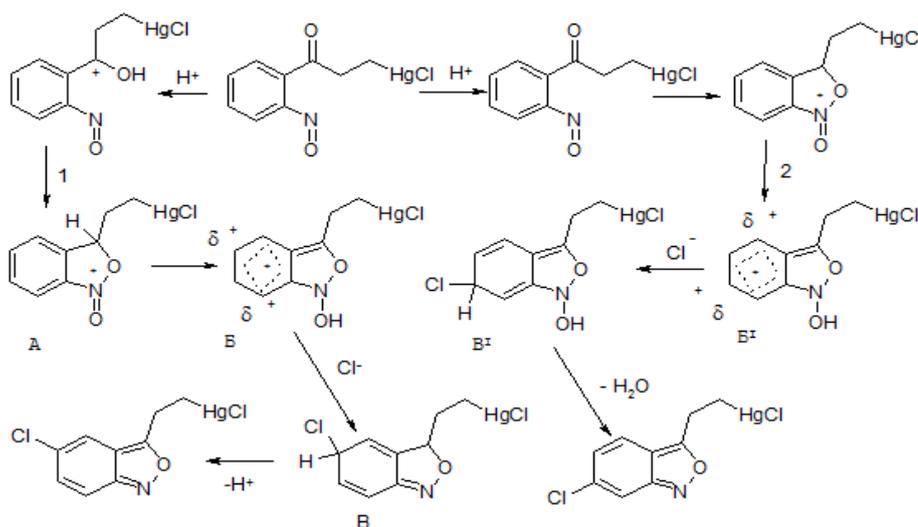
В образующихся при этом гетероциклических интермедиатов (Б и Б') делокализация положительного заряда, очевидно, должна предпочтительно осуществляться с участием ароматического ядра. Тогда формирующиеся δ-комплексы могут стабилизироваться внешним нуклеофилом с атакой последнего либо по положениям 5- и 7- (ион Б) либо по положениям 4- и 6- (ион Б¹), образуя при этом соответствующие аддукты (Б, Б¹).

Последующее депротонирование аддуктов (Б, Б¹). - очевидно, энергетически выгодный процесс - должно приводить, соответственно, к 5- и 7- (аддукт В) или 4- и 6- (аддукт В¹)замещенным бенз[с]изоксазолами (на схеме) доказано образование только 5- и 6-замещенных бенз[с]изоксазолов).

Поскольку из продуктов реакции *o*-нитропропиофеноны (146) с газообразным хлористым водородом были получены только 5- и 7-хлормеркурзамещенных бенз[с]изоксазолы (176,177), следует говорить о предпочтительности процесса, инициируемого протонированные карбонильной группы исходного субстрата (путь 1).

При этом очевидно, что концентрация протонов в реакционной среде (сухой HCl в сухом бензоле) оказывается явно недостаточной для того, чтобы могло произойти протодемеркурирования ртуторганического соединения, которое, как известно [312], в сильноокислых средах может осуществляться.

Схема 97



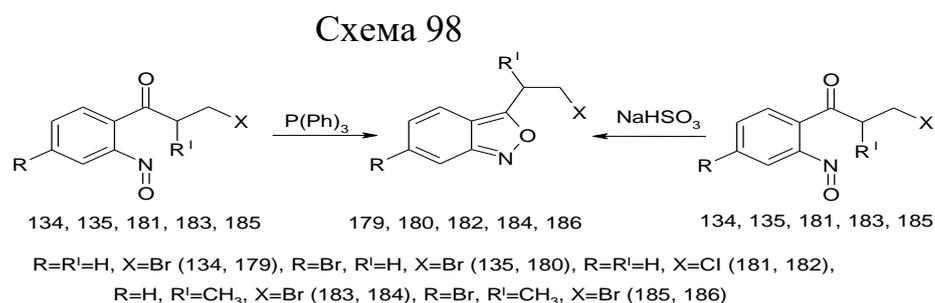
Таким образом, кислотнo-катализируемая циклизация β -хлормеркур-2-нитропропиофенонов может служить методом синтеза полизамещенных бенз[с]изоксазолов, содержащих металлоорганическую функцию в боковой цепи.

III.5.2. Синтез 3-(β -галогенэтил)- и β -винил-бенз[с]изоксазолов

o-Нитрозоацилбензолы принадлежат к классу соединений, синтетические возможности которых еще далеко не исчерпаны. С одной стороны, это связано с ограниченным числом общих методов их синтеза, а с

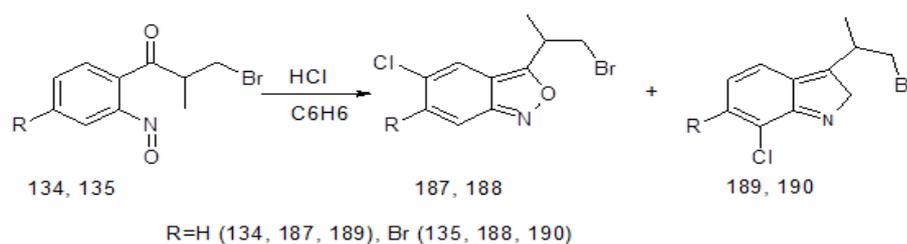
другой - недостаточным вниманием исследователей к этим весьма реакционноспособным соединениям. Вместе с тем, из имеющихся в литературе данных следует, что нитрозосоединений, во первых, являются объектами широких биологических исследований и, во-вторых, весьма удобны (особенно о-нитрозоацилбензолы) как синтоны для получения как нециклических, так и **циклических** азот- или азот и кислородсодержащих соединений, часто имитирующих фрагменты природных веществ. [313-316]. В развитие синтетических возможностей о-нитрозоацилбензолов нами было изучено поведение полученных β-галоген-2-нитрозопропиофенонов в условиях дезоксидированием трифенилфосфина или бисульфитом натрия.

Дезоксидирование проводилось в тех же условиях, что и соответствующих β-хлормеркурпроизводные (см. выше) и незамещенных в боковой цепи о-нитрозопропиофенонов и также приводило к бенз[с]изоксазолы.



При действии газообразного хлористого водорода на β-бром- 2-нитрозопропиофеноны (134, 135) образовывались, как и в случае β-хлормеркурпроизводного (146, см. выше) и незамещенных в боковой цепи о-нитрозопропиофенонов, соответствующие 5- и 7-хлорзамещенные изоксазолы (187-190). Таким образом, на ход превращения β-замещенных 2-нитрозопропиофенонов в бенз[с]изоксазолы не оказывает существенного влияния замена в β-положении хлормеркургруппа на галоген или водород.

Схема 99



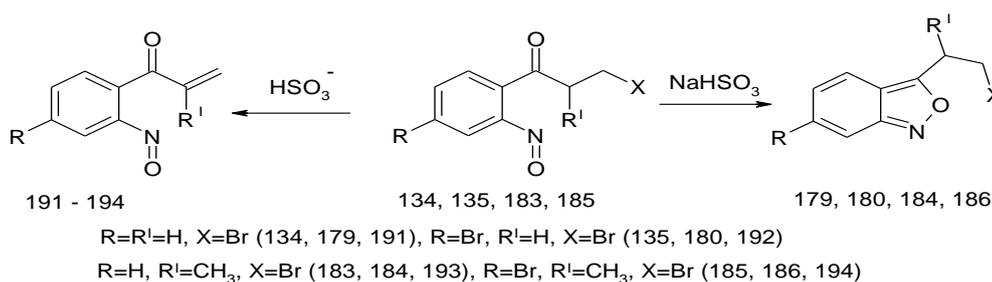
Строение впервые полученных бенз[с]изоксазолов (187-190) подтверждено данными спектров ПМР (см., на пример таблица 28) и данными элементного анализа

Интересно отметить, что восстановительная циклизация β -хлормеркуросодержащих о-нитропропиофенонов (146-151) под действием бисульфита натрия протекает с более высокими выходами целевых веществ, чем в случае β -галогенсодержащих о-нитропропиофенонов (134,135,181,183,185).

Из соответствующих меркурированных нитрозосоединений бенз[с]изоксазолы (170-175) образуются с более высокими выходами, чем из галоген замещенных пропиофенонов (134, 135,181,183,185) (см, табл, 28); при дезоксидирование которых значительных часть исходных субстратов осмелятся. Вероятно (под действием бисульфит иона, способного проявлять свойства основания, исходные соединения (134, 135,181,183,185) отщепляют, галогеноводород, трансформируясь в соответствующих, весьма лабильные винилнитрозофенилкетоны (191-194).

Последние и являются причиной образования значительных количеств смолаобразных продуктов реакции.

Схема 100



Тот факт, что из β -галогенэтильных фрагментов соединений (179,180, 184,186) действительно легко может элиминироваться молекула галоида водорода косвенно подтверждается легкостью получения 3-винилбенз[с]изоксазолов (191-194). Оказалось, что при попытке очистить на колонках с Al_2O_3 β -галогенэтилбенз[с]изоксазолы (179,180, 184,186) количественно превращаются в 3-винилбенз[с]изоксазолы (таблица 28).

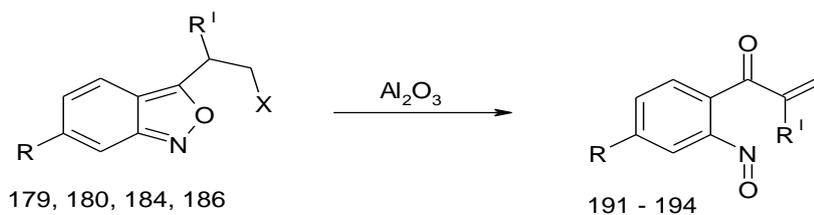
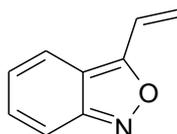


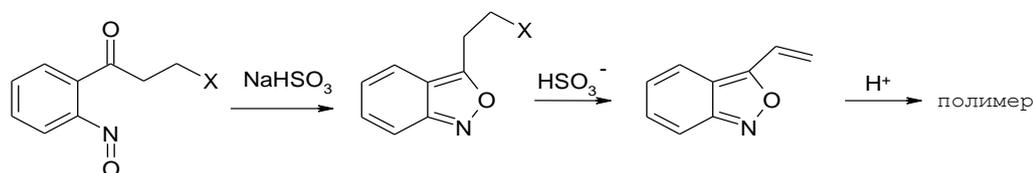
Таблица 28.

Винилбенз[с]изоксазолы, полученные гидрогалогенированием 3-(β-галоген этил)бенз[с]изоксазолов окисью алюминия.



Исходный бенз[с]изоксазол			Винилбенз[с]изоксазолы	
№	R	R ¹	№	Выходы, %
179	H	H	191	98
180	Br	H	192	97
184	H	CH ₃	193	94
186	Br	CH ₃	194	86

Важно подчеркнуть, что сами β-галоген-2-нитропропиофеноны при хроматографировании на окиси алюминия модифицируются значительно медленнее [317-319]. Этот факт может косвенно указывать на то, что снижение выхода целевых бенз[с]изоксазолов при дезоксидировании нитрозосоединений (134,135, 183,185) бисульфитом натрия может быть объяснено полимеризацией винильных производных, возникающих из β-галогенбенз[с]изоксазолов в условиях реакции.



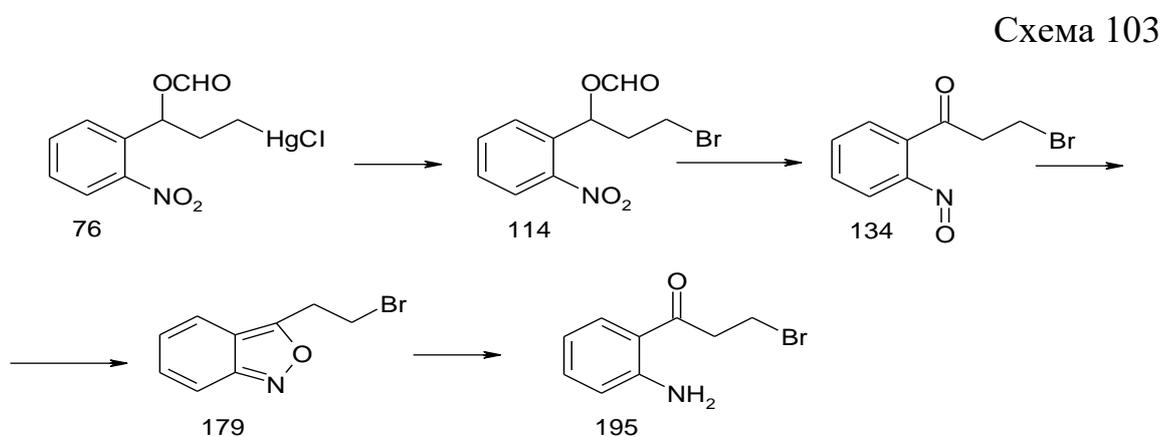
Таким образом, восстановительное дезоксидирование и кислотно-катализируемая циклизация β-замещенных 2-нитропропиофенонов являются эффективными методами синтеза бенз[с]изоксазолов, представляющих интерес как в качестве объектов для биологических исследований, так и в качестве полупродуктов для тонкого органического

синтеза. Важным моментом в этом случае является то, что в зависимости от применяемого метода можно синтезировать бенз с изоксазолы различной степени замещенности.

III.5.3. 3-Винилбенз [с] изоксазолы в синтезе 1,2-бисгетероциклициклобутанов

В предыдущих разделах мы показали, что аддукты, образующиеся по реакции Левиной из 2-нитрофенилциклопропанов, можно с успехом использовать для получения труднодоступных соединений самых различных классов [320-322]. В большинстве своем соединения, полученные из указанных аддуктов, синтезированы впервые и наличие в них нескольких функциональных групп (реакционно активных фрагментов) делает их перспективными в плане использования в тонком органическом синтезе.

Сказанное можно проиллюстрировать, например, синтезом весьма труднодоступного β -бром-2-аминопропиофенона (195).



В процессе изучения возможностей синтетического использования меркурьюаддуктов нами было установлено, что указанные соединения могут легко трансформироваться в неизвестный ранее класс соединений - 3-винилбенз[с]изоксазолов (см. выше). Насколько можно судить, исходя из строения винилбенз[с]изоксазола, соединения этого класса могут оказаться весьма перспективными синтонами.

С тем, чтобы получить подтверждение этому, нами было изучено поведение ряда 3-винилбенз[с]изоксазолов в условиях фотохимического [2+2]циклоприсоединения.

Вообще говоря, фотохимические и термохимические реакции [2+2] циклоприсоединения изучены довольно обстоятельно. Большинство из них, однако, посвящено "перекрестному" типу превращений, иными -словами социализации. Что касается реакций [2+2] циклоприсоединения алкенов по типу "сам на себя", то они изучены значительно меньше, при этом крайне мало известно работ, посвященных [2+2] циклоприсоединение монозамещенных этиленов[347-349].

Имеющиеся данные по реакциям [2+2] циклоприсоединения монозамещенных этиленов свидетельствуют о том, что для их протекания необходимы довольно жесткие условия, например нагревание исходного субстрата до температур порядка 150-200°C [325-331] (и даже при повышенном давлении [332-336]), либо длительное облучение УФ-светом [337-340].

Относительно 3-винилбенз[с]изоксазолов можно было бы дополнительно отметить тот факт, что гетероциклическая система этого класса соединений принадлежит к типу ароматических, ароматичность которых выражена в меньшей степени, чем, например, у классических ароматических систем.

На это указывает тот факт, что бенз[с]изоксазолы могут вступать как в реакции электрофильного замещения, так и диенового синтеза. В связи с этим для соединений (191-194) можно было, бы ожидать протекания конкурирующих процессов циклоприсоединения.

Однако оказалось, что, во -первых, 3-винилбенз[с]изоксазолы (191-194) очень легко вступают в реакцию [2+2]циклоприсоединения (процесс идет ва рассеянном свете, при 20°C, без растворителя, см. табл. 29) и, во-вторых, превращение исходных субстратов осуществляется хемо-, регио- и

стереоселективно - по данным спектров ПМР образуются только 1,2-дизамещенные циклобутаны (196-199).

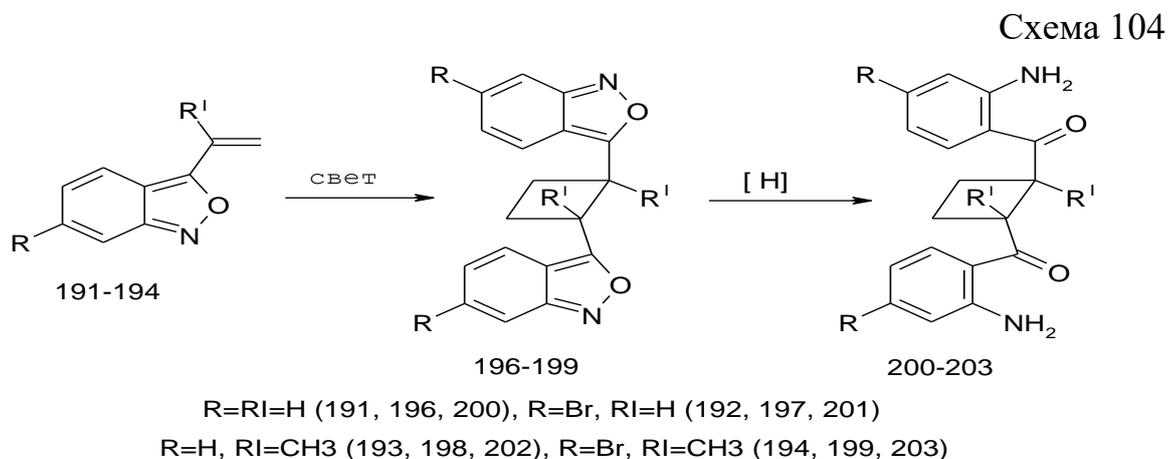
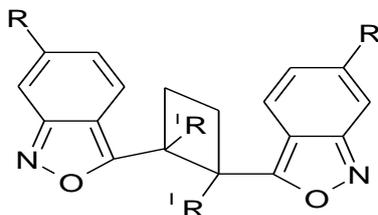


Таблица 29.

транс-1,2-Бис-(бенз[с]изоксазол-3-ил)циклобутанов (196-199), полученных фотохимическим [2+2]циклоприсоединения 3-винилбенз[с]изоксазолов



Исход.винил изоксазолы №	R	R ¹	Циклобутан		
			№	Т.пл. ⁰ С	Выход, %
191	H	H	196	72	70
192	Br	H	197	162	66
193	H	CH ₃	198	77	69
194	Br	CH ₃	199	170	64

Строение бисгетероциклициклобутанов (196-199) было подтверждено данными спектров ПМР и элементного анализа, изучением структуры одного из продуктов реакции (196) методом РСА, а также превращением (196) в 1,2-бис(2-аминобензоил)циклобутан (200).

Если сравнить химические сдвиги протонов циклобутановых колец соединений (196-199) с соответствующими химсдвигами сигналов цис- и транс-1,2-дифенилциклобутанов, строение которых было специально изучено в работе [317,318,339], то оказывается, что сигналы полученных нами гетероциклилциклобутанов коррелируют с сигналами цис-1,2-дифенилциклобутана (см. табл. 30).

Таблица 30.

Химические сдвиги протонов циклобутановых колец в спектрах ПМР 1,2-диарилзамещенных циклобутанов

Соединение №	Химические сдвиги, δ , м.д	
	CH	CH ₂
196	4,48-4,53 м(2H)	2,48-2,60 м(2H)
199	4,28-4,56 м(2H)	2,66-4,76 м(2H)
201	3,79-4,12 м(2H)	2,04-2,48 м(2H)
202	3,39-3,73 м(2H)	2,25-2,55 м(2H)

Этот факт можно было бы принять как свидетельство в пользу цис-строения соединений (196-199). Однако если принять во внимание, что дезэкранирующее влияние в одном случае бенз[c]изоксазольных фрагментов (196), а в другом бензоильных (199), очевидно, должно вызывать смещение соответствующих сигналов протонов циклобутановых колец в область слабых полей,- относительно соответствующих сигналов транс-1,2-дифенилциклобутана (236, см.табл.30), то вывод о строении соединений (196-199), как цис—дизамещенных циклобутанов, на основании данных спектров ПМР мог оказаться ошибочным.

С тем, чтобы однозначно ответить на вопрос о геометрическом строении полученных циклобутановых соединений было проведено рентгеноструктурное исследование одного из продуктов реакции, а именно 1,2-бисгетероциклилциклобутана (196)^x.

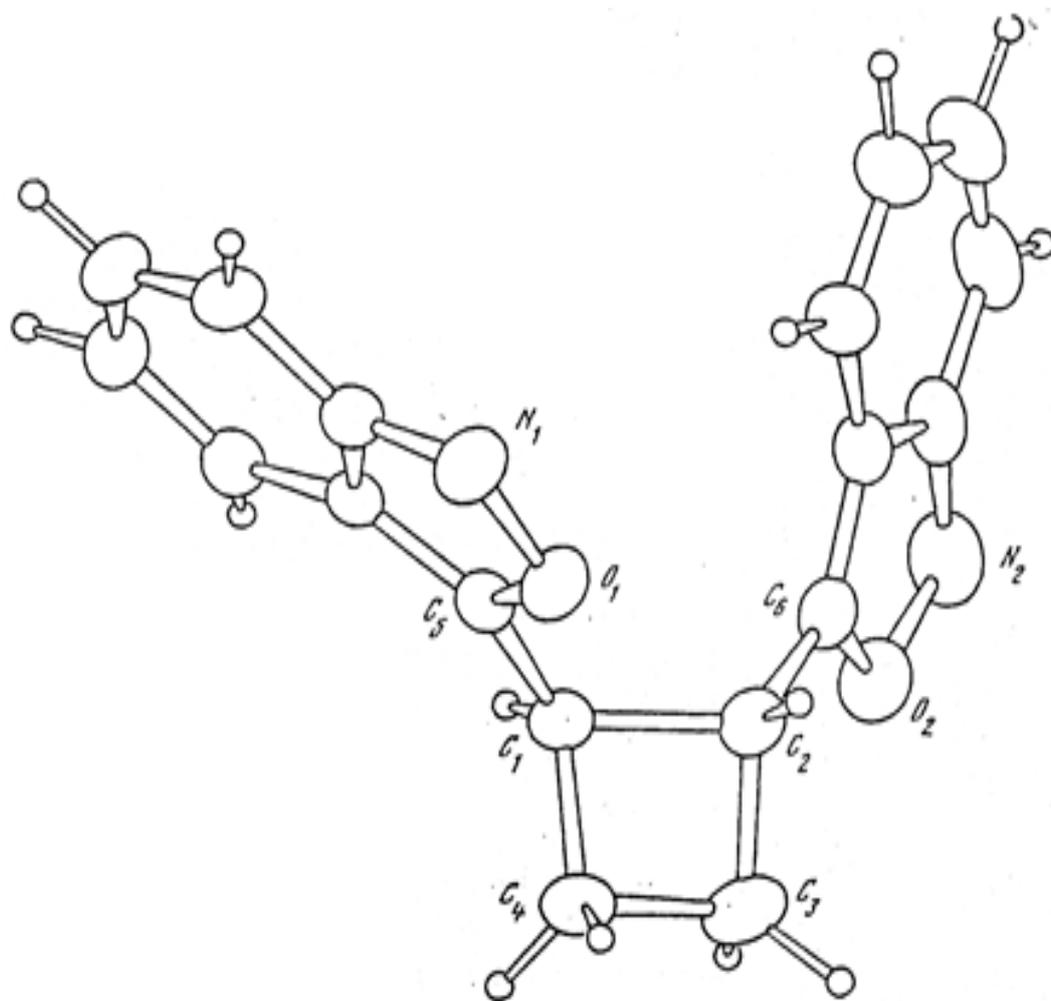


Рис. 15 .Строение молекулы соединения (196) по данным PCA; не водородные атомы изображены вероятностными (30%)эллипсоидами тепловых колебаний

Кристаллы соединения (196) для PCA получали двукратной перекристаллизацией из смеси эфир-петролейный эфир (1:10), PCA проведен в автоматизированной дифрактометрической системе "Enraf - Nonius CAD4 - LSI 11/02 - PDP11/23" (MoK α - излучение, графитовый монохроматор). Бесцветные прозрачные кристаллы (196) (Т. пл.=71°C) моноклинные: C₁₈H₁₄N₂O₂, M=290,32; $a = 23,408(5)$, $b=5,885(3)$, $c=23,496(6)$ Å, $\beta=116,33(2)^\circ$, $V = 2901 (3) \text{ \AA}^3$, $Z=8$, $d_{\text{выч}}=1,329 \text{ г/см}^3$, $\mu (\text{MoK}\alpha) = 0,82 \text{ см}^{-1}$, пр. гр. P2₁/п.

Структура соединения (196) расшифрована прямыми методами и уточнена полно матричным методом наименьших квадратов в анизотропном

(изотропном для атомов Н) приближении до $R = 0,039$ по 3000 независимых наблюдаемых рефлексов с $l > 2\delta(1)$.

В кристаллической структуре соединения (196) содержатся две одинаковые симметрически независимые молекулы с близкой конформации. Строение одной из них показано на рис. 3. Как видно из рисунка, молекула изученного циклобутана (196) имеет транс-конфигурацию арильных заместителей при атомах C_1 и C_2 относительно средней плоскости циклобутанового кольца. Таким образом, однозначно установлено, что полученный нами путем реакции [2+2]циклоприсоединения 3-винилбенз[с]изоксазола соответствующий циклобутан является транс-изомером 1,2-бис(бенз[с]изоксазол-3-ил)циклобутана (196).

Избранные длины валентных связей, валентные и торсионные углы в усредненной молекуле, (196) приведены в табл. 31. Циклобутановое кольцо молекулы (196) - неплоское и перегнуто по диагонали ($C_1 - C_3$) или ($C_2 - C_4$) в среднем на $31,8^\circ$. Бенз[с]изоксазольных заместители в молекуле (335) - плоские с точностью $+0,013(2)$ Å для не водородных атомов. Угол между плоскостями двух арильных заместителей в молекуле (196) равен $76,0^\circ$. Данные рентгеноструктурного анализа соединения (196) позволяют с большой долей вероятности говорить о том, что все полученные нами бенз-с изоксазолилциклобутанов (196-199), а следовательно, и аминокетон (199) имеют строение транс- 1,2-диарилциклобутанов.

Таким образом, двойная связь в 3-винилбенз[с]изоксазолах вступает в реакцию [2+2]циклоприсоединения значительно легче, чем, например, связь в стироле (199) или в акрилонитриле.

Для объяснения факта удивительно легкой димеризацию 3-винилбенз[с]изоксазолов в соответствующие циклобутаны, очевидно, пока недостаточно экспериментальных данных, поэтому только широкое и систематическое исследование этой реакции позволит дать ясный ответ.

Таблица 31.

Избранные длины валентных связей d (Å), валентные φ и торсионные τ углы (градусы) в молекуле (196)

СВЯЗЬ	d	Угол	φ	Угол	τ
C ₁ -C ₂	1,562(3)	C ₂ C ₁ C ₄	86,9(1)	C ₄ C ₁ C ₂ C ₃	22,1
C ₁ -C ₄	1,556(3)	C ₁ C ₂ C ₃	87,6(2)	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	-22,4
C ₂ -C ₃	1,536 (3)	C ₂ C ₃ C ₄	88,7(2)	C ₂ C ₃ C ₄ C ₁	22,6
C ₃ -C ₄	1,530(3)	C ₁ C ₄ C ₃	88,0 (2)	C ₃ C ₄ C ₁ C ₂	-22,2
C ₁ -C ₅	1,474(3)	C ₂ C ₁ C ₃	118,6 (2)	C ₅ C ₁ C ₂ C ₆	-88,8
C ₂ -C ₆	1,462(3)	C ₄ C ₁ C ₅	120,3(2)	C ₁ C ₁ C ₂ C ₃	161,4
		C ₁ C ₂ C ₆	118,6(2)	C ₁ C ₅ C ₁ C ₂	-42,8
		C ₃ C ₂ C ₆	122,4(2)	C ₂ C ₆ C ₂ C ₁	-100,9

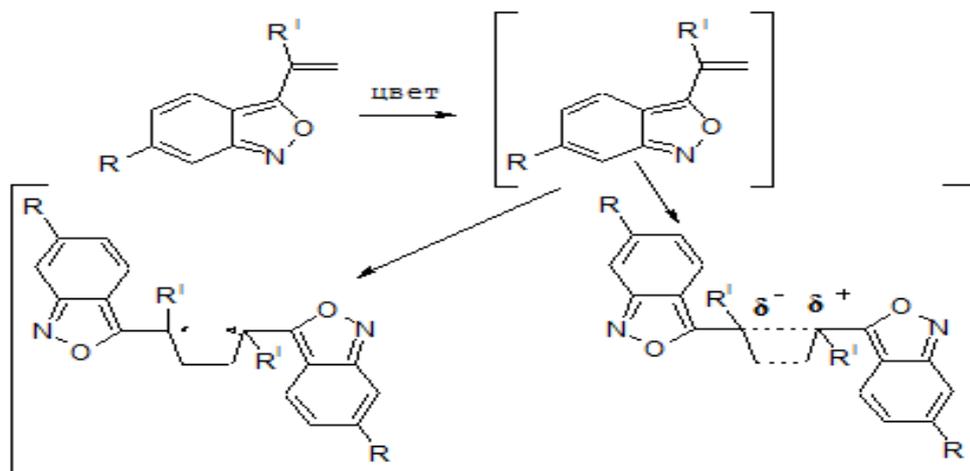
Примечание. Величины d , φ и τ получены усреднением по двум кристаллографические независимым молекулам.

Тем не менее с большой долей вероятности можно говорить о том, что процесс протекает скорее по радикальному, чем по ионному пути. Причем существующие расчеты [2+2] циклоприсоединения несимметричных олефинов (например, в [341]) предсказывают энергетическую предпочтительность несимметричных переходных состояний с различной степенью сформированной химических связей. Для объяснения региоспецифичности образования циклоаддуктов (335-338) можно предсказать возникновение в ходе [2+2] -циклоприсоединения бирадикального интермедиата А или «бирадикалоподобного» переходного состояния Б.

При этом высокая стерео селективность [2+2] -циклоприсоединения в ряду 3-винилбенз с изоксазолов может обуславливаться вторичными взаимодействиями, осуществляющимися в интермедиатов типа А или Б. По возможность регулирования стерео результата реакций [2+2] циклоприсоединения под влиянием вторичных взаимодействий в радикал

подобных интермедиатах указывалось ранее в литературе (см., например [341]).

Схема 105



Результаты этой части-исследования показывают, что меркур-сольвоаддукты 2-нитрофенилциклопропанов, легко получаемые по реакции Левиной, являются удобными синтонами для получения весьма труднодоступных арил- и гетарил циклобутанов, химические и биологические, свойства которых, без сомнения, могут представлять

III.5.4. Синтез 1,4-бенздиазепинов-2 на основе 1,2-бисгетероциклилциклобутанов

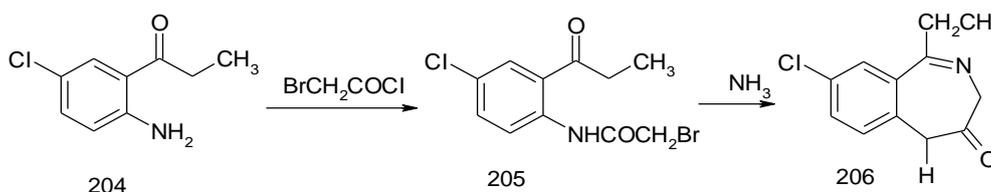
В конце 50-х годов были получены первые представители нового класса гетероциклов - 1,4-бенздиазепинов, которые сразу же привлекли к себе пристальное внимание исследователей из-за их высокой биологической активности. Очень быстро среди соединений этого класса были найдены вещества, которые нашли применение в медицинской практике как снотворные средства или транквилизаторы центральной нервной системы, противоэпилептические лекарства [313-315, 342-344]. Химия этих соединений, естественно, явилась предметом интенсивных исследований последних 30 лет [345-346]. Не спадает этот интерес и до настоящего времени, хотя казалось бы, многое в вопросах синтеза и биологической активности 1,4-бенздиазепинов уже стало ясным. В принципе, отработаны практически все варианты построения

гетероциклического ядра 1,4-бенздиазепинонов и реакция трансформации уже самих бенз диазепинонов, позволяющих получать самые разнообразные представители этого класса соединений. Таким образом, в настоящее время новые типы 1,4-бенздиазепинонов, очевидно, возможно получать лишь варьированием исходных соединений.

В данном разделе нами рассматривается именно этот вариант синтеза новых 1,4-бенздиазепинонов-2.

Известно [326,341,350], что в синтезе 1,4-бенздиазепинонов в качестве исходных соединений: широко используются о-аминоацилбензолы, из которых соответствующие, диазепинонов получают двух стадийным процессом, например [341,350]:

Схема 106



В связи с этим одной из основных трудностей реализации этой схемы синтеза 1,4-бенздиазепинонов является доступность соответствующих о-аминоацилбензолов.

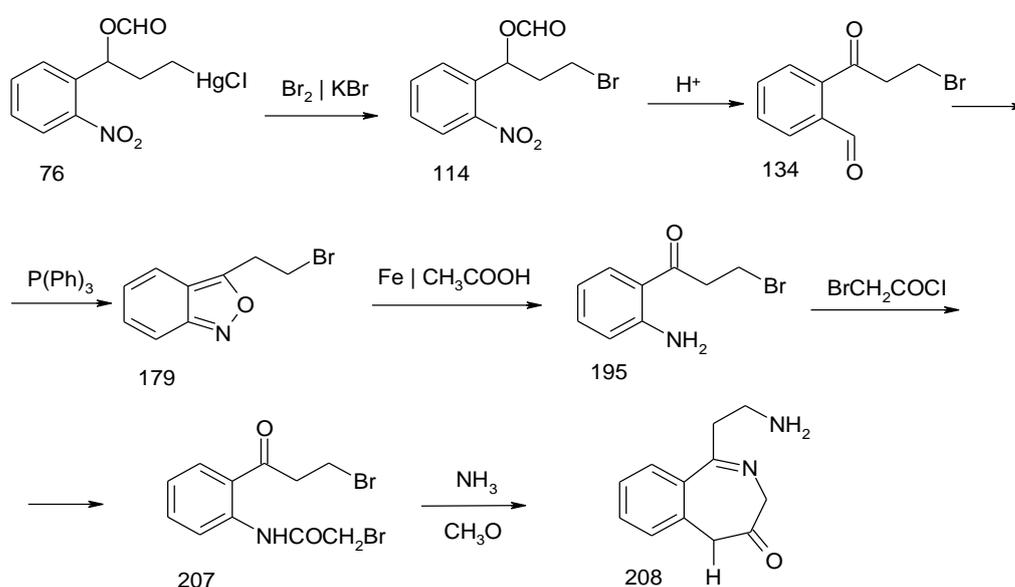
Как известно, основным способом создания аминогруппы в ароматическом ядре является восстановление нитрогруппы в нитробензолах, либо восстановление соединений, являющихся интермедиатами в процессе восстановления нитробензолов, (нитрозо-, азо-, азокси- и гидразо-соединений). При создании молекулы о-ациланилинов из соответствующих нитро кетонов осложнения связаны с тем, что введение ацильного остатка в орто положение к нитрогруппе в бензольном кольце или, наоборот, нитрование ацилбензолов - экспериментально почти неразрешимая задача. То же самое можно сказать и о нитрозировании ацилбензолов или об ацилировании нитробензолов [110-112]. Как было показано нашими исследованиями, о-нитрозоацилбензолы могут быть легко получены из

соответствующих меркур сольвоаддуктов, либо из продуктов восстановления или галогендемеркурирование последних найденными нами кислотнокатализирующими перегруппировками.

Восстановлением указанных нитрозоацилбензолов нами были синтезированы соответствующие аминокетон, а из последних 1,4-бенздиазепиноны.

Общая схема синтеза одного из 1,4-бенздиазепинона (208) приведена ниже.

Схема 107

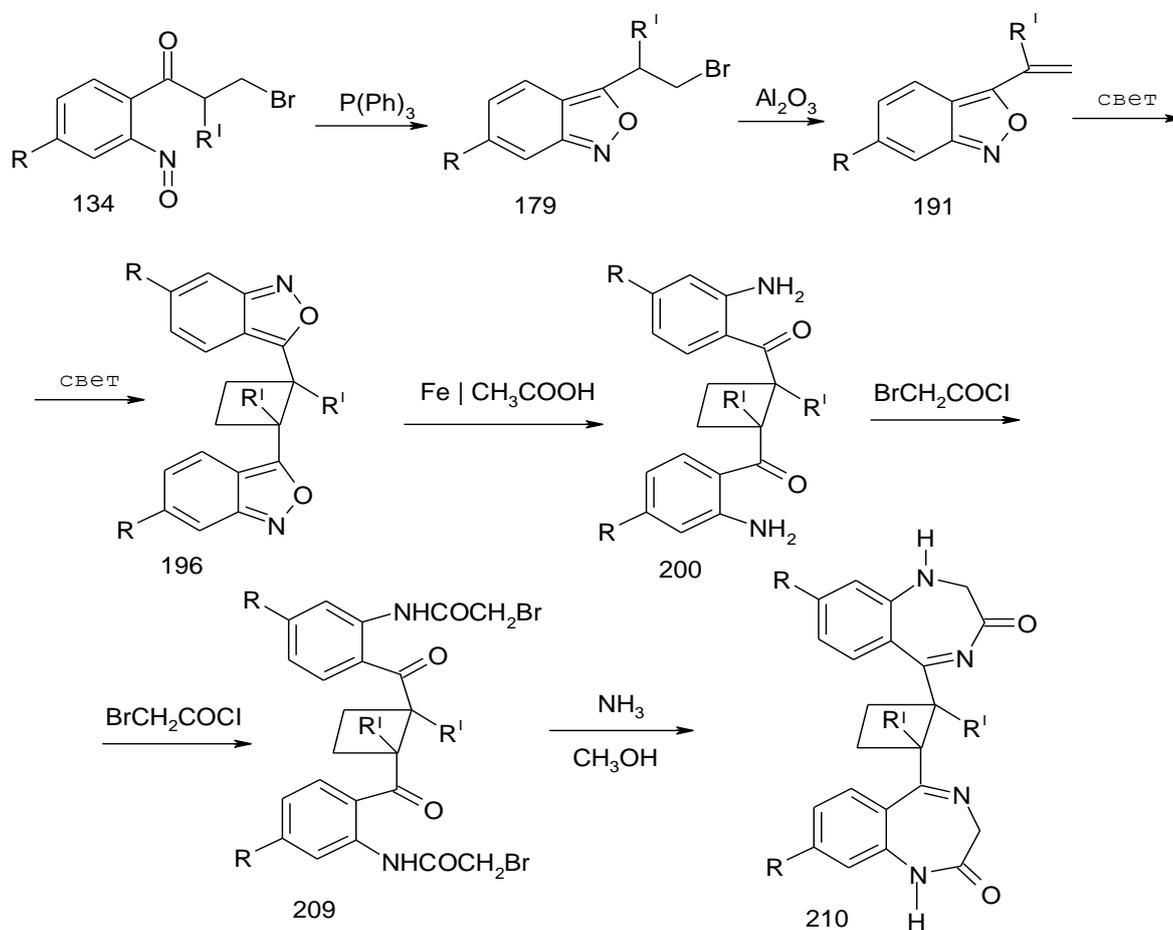


Следует отметить, что наличие в боковой цепи *o*-аминопропиофенона (195) атома галогена усложнило процесс: во-первых, идет обмен этого атома на аминогруппу (см. структуру 208), а во-вторых, образуется большое число соединений, легко трансформирующихся при разделении. Тем не менее нет оснований исключать β -галоген-2-аминопропиофеноны (195) из арсенала исходных субстратов для получения бенздиазепиноны [341]. Очевидно, заменой атома галогена в β -положении аминокетон на менее активные, в условиях создания бенздиазепиноны, фрагмента можно избежать побочных процессов [350].

В отличии от β -галогензамещенных аминокетон, образовавшийся из бис-бенз/с/изоксазол-3-илциклобутана (196) легко превращается в бис-1,4(бенздиазепин-2-он-5-илциклобутан (210). Это первый

представитель класса 1,4-бенздиазепинов, молекула которого содержит два бенздиазепиновых фрагмента [341,350].

Схема 108



Строение 1,4-бенздиазепинона (210) подтверждено данными физико-химических методов исследования и элементным анализом (см. экспериментальную часть).

Таким образом, приведенные примеры синтеза 1,4-бенздиазепинов показывают, что меркур сольвоаддукты, легко получающиеся по реакции Левиной из соответствующих орто-нитрофенилциклопропанов, можно с успехом, использовать в синтезе неизвестных ранее 1,4-бенздиазепинов-2, получить которые иными путями представляется весьма проблематичным.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые условия меркурирования арилциклопропанов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре. Найдено, что реакционную способность дезактивированных арилциклопропанов можно повысить, усиливая электрофильную активность ртутной соли или используя менее нуклеофильный растворитель. На этой основе получен широкий ассортимент - меркурированных спиртов и их эфиров с различными функциональными заместителями [1-А, 2-А, 3-А, 4-А, 5-А, 9-А].

2. При меркурировании 1,2-дизамещенных фенилциклопропанов показано неожиданно высокой устойчивости цис-1-алкил-2-фенилциклопропанов к действию меркурирующего агента. При этом, вопреки широко известному факту более высокой скорости реагирования цис-изомеров циклопропана в реакциях электрофильного присоединения, установлено, что цис-1-алкил-2-арилциклопропаны реагируют значительно медленнее. Разница в скоростях реагирования цис- и транс-1-арил-2-алкилциклопропанов такова, что ее можно использовать с целью получения индивидуальных образцов цис-1,2-дизамещенных циклопропанов, синтез которых весьма затруднителен [6-А, 7-А].

3. Изучен механизм меркурирования 1-алкил-2-арилциклопропанов и установлено, что стереохимический результат превращения 1,2-дизамещенных циклопропанов, которых в качестве одного из заместителей выступает арильный остаток, определяется строением интермедиатов, которое в свою очередь зависит от природы растворителя и от влияния заместителей, находящихся как в ароматическом ядре, так и в малом цикле исходных субстратов [7-А, 16-А].

4. При изучении сопряженного меркурирования бензилциклопропанов ацетатом ртути в муравьиной кислоте установлено, что реакция осуществляется региоселективно и приводит к ртутьорганическим соединениям с высокими выходами. Показано, что указанные циклопропаны реагируют с ацетатом ртути быстрее их фенилциклопропановых гомологов, что объясняется нарушением сопряжения между ароматическим ядром и

малым циклом. При этом меркурирование 2,2-дихлор-1-бензилциклопропана приводит к продукту электрофильного замещения в пара-положение ароматического ядра [10-А, 11-А, 12-А].

5. Найдена новая реакция в ряду орто-нитрозамещенных хлормеркурпропанолов и их формиатов-одностадийная трансформация последних в (3-меркурированные орто-нитропропиофеноны, являющиеся представителями неизвестного ранее класса металлизированных нитрозоацилбензолов. Изучение механизма этой реакции показало, что она осуществляется через стадию образования иона бензизоксазолиния. Строение указанных ионов изучено методом ЯМР. Показано, что с течением времени хлормеркур-замещенные ионы бензизоксазолиния в принятых условиях трансформируются в неметаллизированные ионы 3-этилбензизоксазолиния и 3-метилбензизоксазолиния. Показано, что за формирование неметаллизированных циклических ионов ответственны меркурпроизводных аллильного типа, образующиеся из меркурированных циклических ионов [5-А].

6. Изучены кислотно-катализируемые превращения аддуктов сопряженного меркурирования 1-алкил-2-арилциклопропанов, содержащих в орто-положении нитро-группы. Получены устойчивые гетероциклические ионы N-оксо-2,1-бензоксазолиния и N-оксо-3,4-дигидро-2,1-бензоксазолиния в результате внутримолекулярного взаимодействия карбокатионов, возникающих из орто-нитрофенилсодержащих сольвоаддуктов с внутренним нуклеофилом-нитрогруппой. Полученные результаты показывают, во-первых, что образование металлизированных циклических ионов из 1-(2-нитроарил)-2-метил-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанов под действием сильных кислот носит общий характер и, во-вторых, что во всех случаях параллельно осуществляются процессы протодемеркурирования и формирования неметаллизированных циклических ионов, степень образования которых зависит от природы заместителей, расположенных в ароматическом ядре в пароположении к алкильной цепи исходных субстратов. Это свидетельствует о том, что протодемеркурирование происходит не путем

непосредственно реакции металлизированных циклических ионов с кислотой, а на более ранней стадии превращения [6-А].

7. Показано, что 1-(2-нитробензил)-3-хлормеркурпропилформиат – аддукт ацетата ртути и пара-нитробензилциклопропана, во фторсульфоновой кислоте образует циклический интермедиат, который легко демеркурируется. По этой причине результатом реакции аддукта с кислотами является формирование немеркурированного иона 2,1-бензоксазиния, который затем изомеризуется в ионы бензизоксазолиния [9-А, 13-А].

8. Получены меркурсолювоаддукты 2-нитробензил-, 2-нитро-4,5-(этилендиокси)-бензил- и 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана. При взаимодействии этих аддуктов с серной, фтор- или хлорсульфоновой кислотами образуются 3-([4-хлормеркур)этил-замещенные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния, стабильность которых зависит от природы заместителей в бензольном кольце исходных ртутьорганических соединений. Нестабильные металлизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния уже в кислотах претерпевают протодемеркурирование, превращаясь в неметаллизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-3-этил-2,1-бензоксазиния. Стабильные аналоги металлизированных ионов существуют в кислотах без заметных изменений в течение 48-72 ч. Гидролиз стабильных металлизированных ионов N-оксо-2,1-бензоксазиния приводит только к 1-арил-4-хлормеркурбутан-2-олам [15-А, 19-А, 21-А, 23-А].

9. Показано, что, из продуктов сольвомеркурирования арилциклопропанов реакцией галогендемеркурирование могут быть получены соответствующие арилированные производные 3-бромпропанолов. Особый интерес представляет превращение хлор-меркурформилгидроксипропанов, поскольку из них могут быть синтезированы арилированные 3-галогенпропанолы, которые нельзя получить оксимеркурирования соответствующих арилциклопропанов с последующим галогендемеркурирование. Хлормеркурпроизводные, легко образующиеся при меркурирования арилциклопропанов, могут быть

использованы в органическом синтезе для получения соединений, которые весьма сложно синтезировать другими методами. Найденная реакция позволяет получать хлормеркурпропанолов, которые невозможно синтезировать прямым гидроксимеркурированием арилциклопропанов, содержащих в ароматическом ядре электроноакцепторные заместители [17-А, 18-А].

10. Найдена, что при взаимодействии 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с FSO_3H на кинетически контролируемой стадии в преобладающем количестве образуются фторсульфонаты N-оксо-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния и N-оксо-6-бром-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния, соответственно. По мере выдерживания этих ионов в FSO_3H при 20°C наблюдается аниотропные превращения последних и, как следствие, возникновение циклических фторсульфонатов 3,4-дигидро-N-оксо-3-бромметил-[2,1]-бензоксазиния, 3,4-дигидро-N-оксо-4-бром-3-метил-[2,1]-бензоксазиния и N-оксо-5-бром-[2,1]-бензоксазепиния. Полное аниотропные превращение фторсульфонатов осуществляется за 84 часа с момента растворения 1-(2- нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)- 3-бромпропанолов , или их сложных эфиров во фторсульфоновою кислоте [20-А].

11. Показано, что при действии трифенилфосфина на β -замещенные о-нитрозопропиофеноны в бензоле с высокими выходами образуются соответствующие 3-(β - хлормеркурэтил)-бенз[с]изоксазолы; при этом заместители, находящиеся в ароматическом ядре исходного субстрата, практически оказывают влияние только на скорость реакции (нитрозопропиофеноны с электроноакцепторными заместителями реагируют значительно медленнее, чем с электронодонорными), а не на ее направление. Таким образом, кислотно-катализируемая циклизация β -хлормеркур-2-нитрозопропиофенонов может служить методом синтеза полизамещенных бенз[с]изоксазолов, содержащих металлоорганическую функцию в боковой цепи [2-А, 3-А].

12. В развитие синтетических возможностей о-нитрозоацилбензолов изучено поведение β -галоген-2-нитропропиофенонов в условиях дезоксидирования трифенилфосфина или бисульфитом натрия. В результате были получены соответствующие 3-(β -галогенэтил)бенз[с] изоксазолы. Последние легко отщепляют галогеноводород и трансформируются в весьма лабильные 3-винилбенз[с]изоксазолы, которые представляющих интерес в качестве полупродуктов для тонкого органического синтеза [3-А].

13. Показано, необычно легко идущая в ряду 3-винилбенз/с/изоксазолов реакция [2+2]-циклоприсоединения: димеризация 3-винилбенз[с]изоксазолов осуществляется хемо-, регио- и стереоселективно, идет на рассеянном свете, без растворителя, при 20 °С и завершается образованием производных транс-1,2-дизамещенных циклобутанов [14-А, 30-А].

14. Изучены практические применение некоторых продуктов оксимеркурирования замещенных арилциклопропанов и показано, что они могут использоваться в синтезе органических веществ различных классов, в том числе функционально замещенных арилпропанолов, арилбутанолов и их простых и сложных эфиров, β -галоген- и β -хлормеркур-2-нитропропио-феноков, 3-(β -галогенэтил)- и 3-(β -хлормеркурэтил)-бенз[с]изоксазолов, 3-винилбенз[с]изоксазолов, β -галоген-2-аминопропиофенонов, 1,2-бис-(бенз[с]изоксазол-3-ил)циклобутанов, 1,2-бис (1,4-бензодиазепин-2-он-5-ил)циклобутанов, 1,2-бис(2-аминобензоил) -циклобутанов. Подавляющее большинство соединений ранее не было описано в литературе и поэтому они могут представить интерес в плане поиска среди них веществ с полезными для народного хозяйства свойствами биоактив [3-А, 6-А, 13-А, 14-А, 17-А, 20-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов.

1. Физико-химические константы синтезированных веществ являются эталонными материалами и полезны специалистам, которые занимают синтезом органических соединения, а также в учебном процессе при изучении лекции по органической, биоорганической химии и спецкурсов, студенты и аспиранты могут использовать результаты данной работы.

2. Пути практического использования полученных результатов:

- в синтезе труднодоступных полифункционализированных металлоорганических соединений;
- изучены возможности функционализации аддуктов реакции меркурирование арилциклопропанов и использование их в органическом синтезе;
- найдено анионотропные превращение 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте;
- использовании 2-нитрозопропиофенонов в синтезе 1,4-бенздиазепинонов-2;
- найденны области практического применения новых синтезированных полифункциональных производных аддуктов сольвомеркурирования *орто*-нитрозамещенных арилциклопропанов;
- проведено систематическое изучение строения циклических ионов 2,1-бензизоксазолиния и 2,1-бензоксазиния, возникающих из сольвоаддуктов ортонитро-фенилциклопропанов в растворах сильных протонных кислот и определены ЯМР- критерии отнесения ионов к тому или иному типу.
- полученные стереохимические результаты при взаимодействии *о*-нитрофенилцикло-пропанов с меркурацетатом в муравьиной кислоте могут быть внедрены в учебном процессе при чтении специальных курсов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучеров, М.Г. Протокол заседания отделения химии Русского физико-химического общества от 7 мая 1892г. /М.Г. Кучеров //ЖРФХО.- 1892.- Т.24. -№5.-С.330-333.
2. Hofmann, K.A. Verbindungen von Aethylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen / K.A.Hofmann, J.Sand //Chem. Ber.-1900. -B6. 33, -№2. - P. 2692-2700.
3. Frey, G. D. Organomet. Novel acyclic carbene-substituted phosphapalladacycles./ G. D. Frey, W. A. Herrmann // Organomet. NHCarbene Part 64 Chem. 2005, 690(24–25), 5876– 5880
4. Herrmann, W. A. Preface – The 14th International Symposium on Homogeneous / W. A. Herrmann, J. Organomet// Catalysis. Chem. 2005, 690(20), 4381
5. Herrmann, W. A. Convenient Synthesis of C2-Symmetric Diazepinium Salts Derived from 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Diamine / W. A. Herrmann, D. Baskakov, K. Ruhland, J. Heterocycl. //Chem. 2007, 44(1), 237–239
6. Baskakov, D. (Novel ligands from tris(hydroxymethyl)phosphane and amino acids: Synthesis and catalytic studies in two-phase hydroformylation). D. Baskakov, W. A Herrmann, J. Mol. Catal. 2008, 283(1–2), 166–170
7. Hiltner, O. Synthesis and Characterization of Two New fac-Tricarbonylrhenium(I) Biscarbene Complexes). NH-Carbene Part 87/ O. Hiltner, E. Herdtweck, M. Drees, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, Eur. J. Inorg//. Chem. 2009, (13), 1825–1831
8. Larock, R.C. Organoquecksilber-Verbindungen in der organ-his hen Synthese /R.C. Larock //Angew.Chem.-1978.-Bd 90,- №1.-P. 28-38.
9. Seyferth, D. Mercury Annual Surver covering the year 1978 / D. Seyferth // J. Organomet. Chem -1979.-Vo1.183 ,-P. 141 -264.
- 10.Talath, S. Synthesis, antibacterial and ant tubercular activities of some 7-[4-(5-amino[1,3,4]thiadiazole-2-sulfonyl)-piperazin-1-yl]fluoroquinolonic derivatives

- / S. Talath, A.K. Gadad // European journal of medicinal chemistry. -2006. -V. 41(8). –P. 918-924.
11. Трофимова, Е.В. 4Н-3,1-бензоксазины из катализируемой перегруппировки в ряду ортозамещённых бензилциклопропанов. / Е.В. Трофимова, Б.П. Арчетов, А.Н. Федотов, Р.А. Газзаева, С.С. Мочалов, Н.С. Зефирова //ХГС, 2009, № 9, С. 1368-1379.
 12. Макаров, Л.Р. Методы элементоорганической химии /Л.Р. Макаров, А.Н. Несмеянов //-М. Наука, -1965.-С.115.
 13. Колобов, А.В. Синтез 5-оксо-1-арилпирролидин-3-карбоновых кислот и продуктов на их основе Текст. / А.В. Колобов, К.Л. Овчинников, А.С. Данилова и др. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. -2006. -Т. 49, вып. 3. -С. 3-6.
 14. Бересневичюс, З. И. Взаимодействие аминохинолинов с ненасыщенными карбоновыми кислотами. 4. Синтез 4-карбоксо-1-хинолил-2-пирролидинонов Текст. / З. И. Бересневичюс, В. Вилюнас // ХГС. - 2000. - № 7. - 932-935.
 15. Хмель, И.А. Quorum sensing регуляция экспрессии генов- перспективная мишень для создания лекарств против патогенности бактерий Текст. / И.А. Хмель, А.З. Метлицкая // Молекулярная биология. -2006. -Т. 40, № 2 . - С . 195-210.
 16. Баданян, Ш.О. Меркурирование непредельных соединений /Ш.О. Баданян, С.Ж. Давтян, Ж.А. Чобанян, С.К. Вардапетян //Арм. хим. журн.- 1984.-Т.37, -№7. -С.407-430.
 17. Обухова, Т. А. и др. Жидкофазное каталитическое окисление п-метилацетофенона. Кинетика и механизм Текст. / Т.А. Обухова и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2002. - Т. 45, вып. 7. - 22-24.
 18. Чернов, А.Н. Рентгеноструктурное исследование стереохимии присоединения солей ртути к циклопропановым соединениям /А.Н. Чернов, Н.Р. Фурманова, В.Р. Карташов, Е.В. Скоробогатова, Н.В.

- Малисова, Н.С. Зефирова // Доклад АН СССР. Сер. хим.- 1986.-Т.28, №6.- С.1391-1395.
19. Чернов, А.Н. Молекулярная и кристаллическая структура диметилового эфира цис-экзо-3-хлормеркур-4-азидотрицикло /4.2.2.0/дец-7-ен-эндо-9, 10-дикарбоново кислоты /А.Н. Чернов, Н.Р. Фурманова, В.Р. Карташов, Т.Н. Соколова, Е.В. Скоробогатова, А.С. Козьмин, Н.С. Зефирова // Доклад АН СССР. Сер.хим.-1988.-Т.299, -№3.-С.636-639.
20. Гришин, Ю.К. Стереохимия оксимеркурирования метилового эфира 2-2,3- дифенилциклопропенкарбоновой кислоты /Ю.К. Гришин, Д.В. Баженов, Ю.А. Устынюк, Е.В. Скоробогатова, Н.В. Малюсова, В.Р. Карташов, Н.С. Зефирова // Доклад АН СССР. Сер.хим.-1986.-Т.289, -С.620-623.
21. Карташов, В.Р. Стереохимия присоединения солей ртути к метиловым эфирам 2-2, 3-диметили 2-2-метилциклопропенкарбоновых кислот /В.Р. Карташов, Е.В. Скоробогатова, Т.Н. Соколова, О.В. Васильева, Н.В. Малисова, Ю.К. Гришин, Д.В. Баженов, Н.С. Зефирова // Ж. орг. хим. -1991. -Т.27, -№6. -С. 1240-1249.
22. Замещённые амиды и гидразиды дикарбоновых кислот Текст. / А.В. Долженко, Н.В. Колотова, В.О. Косьминюк и др. // Хим.-фарм. журнал.- 2002. - Т. 36, № 2. - 6-8.255
23. Бандаев, С.Г. Меркурирование арилциклопропанов и возможности использования этой реакции в органическом синтезе / С.Г. Бандаев //- Душанбе.: Типография №1, 1996.- 216 с.
24. Бандаев, С.Г. Меркурирование арилциклопропанов и возможности использования этой реакции в органическом синтезе /С.Г. Бандаев, //Диссертация доктор химических наук.-М.:1992.
25. Мочалов, С.С. Некоторые о-нитрофенилциклопропанов в реакции меркурирования /С.С. Мочалов, Т.С. Орецкая, В.В. Карпова, Ю.С. Шабаров //Ж.орг.хим.-1977.-Т. 13. -№4. -С.836-841.

26. De Puy, C.H. Reactions of cyclopropanols with halogenating agents and other electrophiles / C.H. De Puy, R. J. Van Lenan //J.Organomet. Chem.- 1974.- Vol.39, N15.-P.3360-3365.
27. Ouellette, R.J. Oxidative cleavage of cyclopropanes. IV.Kinetics of the cleavage of arylcyclopropanes by mercuric acetate / R.J. Ouellette, R.D. Roins, A. South// J.Am. Chem. Soc.-1968. Vol.90, N6.- P. 1619-1624.
28. Larock, R.S. Organomercury compounds in organic aynthesis./R.S. Larock, //- Berlin etc.: Springer, cop.-1985.- Vol.22.-H.32-46.
29. Левина, Р.Я. Взаимодействие циклопропановых углеводородов с солями окиси ртути. IX.- Меркурированные спирты и их эфиры из арилциклопропанов / Р.Я. Левина, В.Н. Костин, В.А. Шахназаров //Ж.общ.хим.-1959.-Т.29, №1. -С. 40-41.
30. Левина, Р.Я. Бромирование и ацилирование фенилциклопропана /Р.Я. Левина, П.А. Гембицкий //Ж. общ. хим. -1961, -Т.31, №10, -С.3480-3481
31. Несмеянова, О.А. О зависимости реакционной способности циклопропановых углеводородов от их строения / О.А. Несмеянова, М.Ю. Лукина, Б.А. Казанский //Доклад АН СССР.-Т. 153, №2. -С.357-359.
32. Соколов, В.И. 1,1 –Диарил-этилкарбокатионы, содержащих в положении атом ртути или галоида / В.И. Соколов, В.В. Башилов, П.В. Петровский, О.А. Раутов //Докл. АН СССР.-1973.-ТЛИ, №5.-С.1103- 1106.
33. Bloodworth, A.J. Modified procedures for reducing peroxymercurials: Conversion of non-terminal alkenes into secondary alkyl t-butyl peroxides / A.J. Bloodworth, J.I. Courtheidge //J. Chem. Soc. Perkin Trans.I- 1982, -№ 8. - P.1797-1809.
34. Левина, Р.Я. Об оценке реакционно способности арилциклопропанов с помощью уравнения Гамета / Р.Я. Левина, П.А. Гембицкий, Л.П. Гусева, П.К. Агосян //Ж.общ.хим.-1964.-Т.34, N 1. - С. 146-151.
35. Шабаров, Ю.С. Взаимодействие углеводородов ряда фенилциклопропана с ацетатам ртути /Ю.С. Шабаров, С.Г. Бандаев, Л.Д. Сычкова //Ж. орг. химия. -1975. –Т.11. № 6. –С. 1218-1222.

36. Arsoumantan, H. Oxidation of olefins with mercuric salts/ H. Arsoumantan, J. Metzger // *Synthetic*. -1997. - N 1. –P. 527-536
37. Шабаров, Ю.С. Взаимодействие 2- циклопропилфлуорена с ацетатом ртути /Ю.С. Шабаров, С.Г. Бандаев // *Вест. Моск. ун-та. Химия* -1986, №5. -С. 620-621.
38. Балятинская, Л.Н. Сольватация и комплекс образование ионов ртути в воде и неводных растворителях /Л.Н. Балятинская // *Успехи химия*.-1979. Т.48. № 4. С.772-791.
39. Bloodworth, A.J. Nitratomercuration of alkenes / A.J. Bloodworth, P.N. Goober // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* -1986, N 9, -P. 709-710.
40. Бандаев, С.Г. Замещенные 2-нитрофенилциклопропаны в реакции сопряжённого меркурирования /С.Г. Бандаев, Ю.Х. Эшназаров, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефиоров // *Металлоорган, хим.* -1992. -Т. 5, № 3. –С.370-378
41. Shabarov, Yu.S. Vercuration of some styrenes and phenylcyclopropanes. The effect of the aromatic nitro group on reductive demercuration with sodium borohydride / Yu.S. Shabarov, S.S. Mochalov, T.S. Oretskaya, V.V Karpova. // *J. Organomet. Chem.*-1978.-Vol.150.-P.7-20.
42. Бандаев, С.Г. О меркурирование арилциклопропанов с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре /С.Г. Бандаев, Ю. Эшназаров, И.М. Насыров, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров // *Ж.. орг, хим.* - 1988. -Т. 24. -С. 733-737.
43. Мочалов С.С., Бандаев С.Г., Шабаров Ю.С., Зефиоров Н.С. Циклические ионы из 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилгидроксинпропаиов и их превращения во фторсульфоновой кислоте /С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефиоров // *Металлоорган. химия.* -1992,-Т. 6, № 5, -С. 278-285
44. Bloodworth, A.J. Preparation of the first oxymercurials derived from cyclononane /A.J. Bloodworth, C.J. Cookaey // *J. Org. Chem.* 1985, -Vol. 295, №2, -P. 131-135.

45. Цирюльников, С.А. Реакции N,N-динуклеофилов с карбонильными соединениями и изо цианидами / С.А. Цирюльников // Дисс. на соиск. канд. Хим. наук. специальность 02.00.03 – органическая химия. – Москва. -2010. - 128 с.: ил. РГБ ОД, 6110-2/526.
46. Singh, S. Efficient and Stereoselective Synthesis of Polyhydroxylated Pyrrolidines via Regioselective Asymmetric Amino hydroxylation (RAA) and Intermolecular Amidomercuration Reactions. / S. Singh, D. Chikkanna, O. V. Singh, H. A Han Highly //Synlett, 2003, № 9, p.1279-1282.
47. Pearson W. H., Amidomercuration of Alkenes: Mercury-Promoted Schmidt Reactions./ W. H. Pearson, D. A. Hutta, W.K. Fang, // J. Org. Chem., 2000, v.65, № 24, p.8326-8332.
48. Shabarov, Yu.S. Vercuration of some styrenes and phenylcyclopropanes. The effect of the aromatic nitro group on reductive demercuration with sodium borohydride/ Yu.S. Shabarov, S.S. Mochalov, T.S. Oretskaya, V.V. Karpova // J. Organomet . Chem.-1978.-Vol.150.-P.7-20.
49. Мочалов, С.С. Циклические катионы из 2-нитрофенилциклопропанов и их изомерные превращения во фторсульфоновой кислоте / С.С. Мочалов, Т. Г. Кутателадзе, А.Н. Федотов, Ю.С. Шабаров // Докл. АН СССР Сер. хим. . -1988. -Т. 298, № 6. -С. 1398-1401.
50. Газзаева, Р.А.. О синтезе мета-замещённых фенилциклопропанов и их поведении в условиях нитрования./ Р.А. Газзаева, С.С. Мочалов, С.С. Погодин, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефилов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001, 42, № 6, с. 381-386.
51. Кутателадзе, Т.Г. Циклические катионы из 2- нитрофенилциклопропанов и изучение их строения методами ЯМР ^1H и ^{13}C / Т.Г. Кутателадзе, С.С. Мочалов, А.А. Борисешко, А.Н. Федотов, Ю.С. Шабаров // Ж. орг. хим. -1988. -Т. 25, № 7. -С. 1384-1396.
52. Мочалов, С.С. Циклические ионы из 1-(3-нитрофенил)-2-метилциклопропанов и их изомерные превращения во фторсульфоновой кислоте / Мочалов, С.С., Кутателадзе Т.Г, Федотов А.Н., Шабаров Ю.С. // Ж. орг. хим. -1989. -Т. 25, № 7. -С. 1396-1406.

53. Davis, F.A. Asymmetric Total Synthesis of (S)-(+)-Cocaine and the First Synthesis of Cocaine C-1 Analogs from N-Sulfonyl P-Amino Ester Ketals / F.A. Davis, N. Theddu, R. Edupuganti // *Org. Lett.* -2010. -V. 12, N. 18 -P. 4118-4121.
54. Газзаева, Р.А. О нитровании 1,1-дихлорциклопропилметилбензолов и синтезе 2-амино бензилциклопропанов. / Р.А. Газзаева, Б.П.Арчegov, А.Н.Федотов, Е.В. Трофимова, С.С.Мочалов, Ю.С.Шабаров // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химии* -2004, т. 46, № 5, с. 349-357.
55. De Puy, C.H. Stereochemistry of the reaction of cyclopropanes with mercuric trifluoroacetate / C.H. De Puy, K.H. McGirk // *J. Am. Chem. Soc.* - 1974.- Vol.96, N 4.-P.1121-1132.
56. De Boer, A. Cleavage of cyclopropanols and cyclopropanes methyl ether by mercury (II) acetate / A. De Boer, C.H. De Puy // *J. Am. Chem. Soc.*-1970.- Vol.92, N13 .-P.4008-4013
57. Narang, R. A Review on Biological Activities and Chemical Synthesis of Hydroxide Derivatives / R. Narang, B. Narasimhan, S. Sharma // *Curr. Med. Chem.* -2012. -V. 19. -P. 569-612.
58. Pace, V. Increasing the Reactivity of Amides towards Organometallic Reagents: An Overview / V. Pace, W. Holzer, B. Olofsson // *Adv. Synth. Catal.* - 2014. - V. 356, N. 18. - P. 3697-3736.
59. Wolfe, S. Cyclohexane-3,3,6,6-d₄. A useful compound for the study of mechanism and structure / S. Wolfe, P.G.C. Campbell // *Can. J. Chem.* -1965. -Vol.43, N 5. -P. 1184-1196
60. Несмеянова, О.А. О сравнительной реакционной способности циклопропановых углеводородов ряда циклопропана / О.А. Несмеянова, М.Ю. Лукина, Б.А. Казанский // *Доклад АН СССР*.-Т. 153, №1. -С.114-117.
61. Шабаров, Ю.С. Меркурирование дифенил циклопропанов / Ю.С. Шабаров, С.Н. Буренко, Т.С. Шульман // *Ж.общ.хим.*-1972.-Т.42, №6.- С.1310- 1313

62. Shabarov, Yu.S. Mercuration of phenyl cyclopropanes: Spetial factors / Yu.S. Shabarov, L.D. Sychkova, S.G. Bandoev // *J. Organomet. Chem.*- 1975.- Vol.99.-P.213-222.
63. Bandoev, S.G. Zur Stereochemie der Ringsöffnung von. trans-1,2-Diphenylcyclopropanen mit Quecksilber(II) Salzen / S.G. Bandoev, Yu.S. Shabarov, A. Hantschmarm // *Z. Prakt. Chemie.* -1980. -Bd 322. -S. 643-648.
64. Бандаев, С.Г. Стереохимия раскрытия циклопропанового кольца солями ртути в транс- 1,2-диарилциклопропанах / С.Г. Бандаев, Л.Д. Сычкова, А. Ханчман, Ю.С. Шабаров // *Ж. орг. химии.* -1982. -Т, 18, №2. –С.-296-302.
65. Бандаев, С.Г. Взаимодействие транс-1,2-ди(п-галоген фенил)циклопропанов с солями ртути /С.Г. Бандаев, Ю. Эшназаров, Ю.С. Шабаров, Л.Д. Сычкова // *Ж. орг. химии.* -1985. -Т. 9, № 2. -С. 297-302.
66. Бандаев, С.Г. О поведении 1,1-дигалоген-2-фенилциклопропанов в условиях меркурирования / С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефирова // *Металлоорган. Хим.*, -1992. -Т.5., №3 -С.604-610
67. Haussep, J.V. Solvolysis of cyclopropyl halides. 2-phenylcyclopropyl chlorides. / J.V. Haussep, N.J. Pinkowski // *J. Am. Chem. Soc.*- 1967. –Vol.89, №26. –P.6981-6985.
68. Hans-Ulrich, R. Donor-Acceptor-Substituted Cyclopropanes Derivatives and Their Application in Organic Synthesis. / R. Hans-Ulrich, Reissig and Reinhold Zimmer. // *Chem. Rev.*, 2003, 103, pp. 1151-1196.
69. Helene, Lebel. Charette. / Lebel Helene, Jean-Francois Marcous, Carmela Molinaro, and Andre B. // *Chem. Rev.*, 2003,103, pp. 997-1050.
70. Gopi E. Synthesis of Fused Bromofurans via Mg-Mediated Dibromocyclopropanation of Cyclo-alkanone-Derived Chalcones and Cloke-Wilson Rearrangement / E. Gopi, I. N. N. Namboothiri // *J. Org. Chem.* - 2013. - vol. 78. - p. 910-919.
71. Brian Halton. Cyclopropanes. / Brian Halton. // *Chem. Rev.*, 2003, 103, pp.1327-1369.

72. Alberto, Brandi. Heterocycles from Alkylidene cyclopropanes. / Alberto Brandi, Stefano Cicchi, Franca M. Cordero, and Andrea Goti. // Chem. Rev., 2003, 103, pp. 1213-1269
73. Ivanova, O. A. (3 + 3)-Cyclodimerization of Donor-Acceptor Cyclopropanes. Three Routes to Six-Membered Rings / O. A. Ivanova, E. M. Budynina, A. O. Chagarovskiy, I. V. Trushkov, M. Ya. Melnikov // J. Org. Chem. - 2011. - vol. 76. - p. 8852-8868.
74. Балятинская, Л.Н. Спектрофотометрическое исследование сольватации ионов ртути (II) в неводных растворителях /Л.Н. Балятинская, Т.В. Курченко // Ж. неорг. хим. -1976, -Т.21, № 6 -С. 1449-1452
75. Крешков, А.Н. Термодинамические характеристика сольватации перхлората ртути (II) в воде и спиртах /А.Н. Крешков, Л.Н. Балятинская, Ю.Ф. Миляев, А.В. Филонова //Ж. общ. Хим. -1973, -Т.43, № 8. –С. 1757-1762
76. Castoldi, M. Purification of brain tubulin through two cycles of polymerization-depolymerization in a high-molarity buffer / M. Castoldi, A. V. Popov // Protein Exper. Purif. – 2003. – vol. 32. –p. 83-88.
77. Kim, H. One-Pot Synthesis of Indolizines via Sequential Rhodium-Catalyzed [2 + 1]-Cyclopropanation, Palladium-Catalyzed Ring Expansion, and Oxidation Reactions from Pyridotriazoles and 1,3-Dienes / H. Kim, S. Kim, J. Kim, J.-Y. Son, Y. Baek, K. Um, P. H. Lee // Org. Lett. – 2017. – vol. 19. – p. 5677-5680.
78. Grover, H. K. γ -Substituted Butanolides from Cyclopropanes Hemimalonates: An Expedient Synthesis of Natural β -Dodecan-4-olide / H. K. Grover, M. R. Emmett, M. A. Kerr // Org. Lett. – 2013. – vol. 15. – p. 4838-4841.
79. Bloodworth, A. J. Regioselectivity, rearrangement, and direct 1,2 – diosolone formation in thereperoxymercuration of cis – and trans – 1,2 – diphenylcyclopropan /A.J. Bloodworth, G. M. Lampman // J. Org. Chem. 1988, Vol. 53, №12, -P. 2668 – 2674.
80. Versteegen, R.M. Bio orthogonal Tetraxini Carbonate Cleavage by Highly Reactive trans -Cyclooctene / R.M. Versteegen, F.J.M. Hoeben, I.A.W. Filot, R.

- Rossin, T. Zhu, J. Wu, P.J. Hudson, H.M. Janssen, W. ten Hoeve, M.S. Robillard // J. Am. Chem. Soc. -2020. -V. 142, N. 25. - P. 10955-10963.
81. Bloodworth, A.J. Nitratomercuration of alkenes / A.J. Bloodworth, P.N. Goober // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1986, N 9, -P. 709-710.
82. Васькевич, Р. И. Электрофильная внутримолекулярная циклизация функциональных производных непредельных соединений. V. Циклизация анилинов стирилуксусных кислот в полифосфорной кислоте / Р. И. Васькевич, А. И. Васькевич, И. Ю. Данилюк, М. В. Вовк // Ж. Орг. Химии - 2013. - т. 49. - с. 1192-1198.
83. Bloodworth, A.J. Conversion of cyclopropanes into 1,2-dioxolanes via tert-butyl peroxymercuriation, bromodemercuration, and silver salt induced cyclization / A.J. Bloodworth, K.N. Chan, C.G. Cooksey // J. Org. Chem. - 1985. -Vol.51, №11. -P. 2110-2115.
84. Углова, Э.В. Изучение кинетики и стереохимии реакции оптически активного 2-броммеркурбутана с бромом в четыреххлористом углероде. / Э.В. Углова, Т.Б. Светланова, И.П. Белецкая, О.А. Реутов // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1968. -№5.-С.1151-1152
85. Реутов, О.А. Механизмы реакций металлоорганических соединений./ О.А. Реутов, И.П. Белецкая, В.И. Соколов // -М. :Химия, 1972.-С.222.
86. Бандаев, С. Г. О меркурирование арилциклопропанов с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре /С.Г. Бандаев, Ю. Эшназаров, И. Насыров, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров // Ж.. орг, химии. - 1988. -Т. 24. -С. 733-737.
87. Белецкая, И.П. Влияние кислородсодержащих добавок на механизм реакции бензилмеркурхлорида с бромом в четыреххлористом углероде./ И.П. Белецкая, Т.А. Азизян, О.А. Реутов // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1963. -№7.-С.1332-1333.
88. Бетнев, А.Ф. Синтез адамантил замещенных дикарбоновых кислот ароматического ряда их производных / А.Ф. Бетнев, Т.А. Обухова, С.А. Бетнев, И.В. Ключев, С.В. Пронин // Ж. Ор. Х.- 2000.-Т.36.-В.3.-С.419-421.

89. Lebedev, A.T. Cyclization of N-arylcyclopropanecarboxamides into N-arylpyrrolidin-2-ones under electron ionization and in the condensed phase / A.T. Lebedev, D.M. Mazur, A.I. Kudelin, A.N. Fedotov, I.P. Gloriov, Yu .A. Ustynyuk , V.B. Artaev // в журнале *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, издательство *John Wiley & Sons Inc. (United States)*, -2016, том 30, № 22, с. 2416-2422
90. Dickinson, W. B. Reactions of 2 – nitrobenzhydrol, including a novel aromatic nucleophilic Displacement / W. B. Dickinson // *J. Am. Chem. Soc.* 1994, v. 86, N 17, P. 3580 – 3581.
91. Шабаров, Ю.С. Синтез замещенных антранилов дезоксидированием о-нитрозоацетилбензолов / Ю.С. Шабаров, С.С. Мочалов, В.В. Калашников // *Хим. гетероцикл. соед.* -1975. -№ 9. -С. 1195-1197.
92. Mease, A. D. Intermolecular nucleophilic participation V. The role of the ortho substituent in the solvolysis of o-nitrobenzhydryl bromide and o-nitrobenzyl bromide and p-nitro- and o-nitrobenzyl tosylate / A. D. Mease, M. J. Strauss, I. Normal, L. J. Andrews, R. M. Keefer // *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, N7, - P. 1797 - 1801.
93. Минкин, В.С. и др. Синтез, структура и свойства полисульфидных олигомеров / Минкин В.С., Ристратов А.В., Ваниев М.А., Хакимуллин Ю.Н., Дебердеев Р.Я., Новаков И.А. // *Известия Волг. ГТУ, Волгоград*, - 2006. - С. 9-20.
94. Andrzej, W. Synthesis and chelating of resins with methylthiourea, guanylthiourea and thiocarbamate groups / Andrzej W., Trochimczuk B. N. K. // *European Polymer J.* 2000. V. 36. B. 11. P. 2359.
95. Берснева, В. Реакции тио амидов гетаренкарбоновых кислот с диметил-ацетилендикарбоксилатом / В. Берснева, В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин // *ХГС.* 2000. № 2. С. 269-270.
96. Костерина, М. Ф, Реакция ¹⁴№(диалкил)арил-тио ацетамидов с эфирами ацетилен дикарбоновой кислоты / М. Ф. Костерина, Ю. Ю.

- Моржерин, А. В. Ткачев, Т. В. Рыбалова, Ю. В. Гатилов, В. А. Бакулев // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2002. № 4. С. 604-608.
97. Jagodzinski, T. S. Thiazides as useful synthase in the synthesis of heterocyclic / T. S. Jagodzinski // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 197-227.
98. Quarashi, M. A. Dithiobiurets: a novel class of acid corrosion inhibitors for mild steel / M. A. Quarashi, J. Rawat, M. Ajmal // J. Applied Electrochemistry. 2000. V. 30. P. 745-751.
99. Uemachi, H.T. Preparation and charge-discharge properties of a novel organ sulfur polymer, poly(p-phenylene thiuret), for battery applications / H. Uemachi, Y. Iwasa, T. Mitanni // Chem. Lett. 2000. (8). P. 946-947. P5JCX. 2001. 01.12. 19C. 430.
100. Pathe, P. P. A new synthesis of 5-aryl-2,3-dihydro-2,6-dimercapto-4-phenylimino-1,3,5-triazines / P. P. Pathe, M. G. Paranjpe // Ind. J. Chem. 1981. V.20B.№ 9. P. 824-825.
101. Неделькин, В. И. Олигофениленсульфиды с концевыми тиольными группами / В. И. Неделькин, Б. А. Зачершок, О. Б. Андрианова, Е.Н. Соловьева, А.Б. Зачернюк, Н.С. Чернова // Бутлеровские сообщения,- 2013.- Т.35, №7,- С.163-166.
102. Coe, P. L. Aromatic polyfluoro-compounds. Part XXXIII. The synthesis of some derivatives of 1, 2, 3, 4-tetrafluoroacri-dine. /P. L. Coe, Jukes A. E., Tetlow J. C., // J. Chem. Soc. C, -1996, №22, -P. 2020 - 2025.
103. Ясько, С.В. Синтез дифенил тиофенов из элементной серы и стирола при микроволновом воздействии / С.В. Ясько, Н.А. Корчевин, Н.К. Гусарова, Т.Н. Казанцева, Н.А. Чернышева, Л.В. Клыба, Б.А. Трофимов // ХГС.– 2006.– Т.42, №11.– С.1728-1729.
104. Абдурахманов, А. М. Сон люминесценция расплава элементной серы / А. М. Абдурахманов, Г.Л. Шарипов, И.В. Русаков, В. Р. Ахметова, Р. Г. Булгаков // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики.– 2007.– Т.85, №7-8.– С.495-497.

105. Gusarova, N. K. [Effect of Microwave Irradiation on the Reaction of Elemental Sulfur with Phenyl acetylene]. / N. K. Gusarova, N. A Chernysheva, S. V. Yasko, N. A. Korchevin, G. V. Dolgushin, B. A. Trofimov // Doklady Chemistry, 2004, vol. 399, no.46, P.240-241.
106. Nedelkin, V.I. Oligofenilensul'fidy s kontsevyimi tiol'nymi gruppami [Oligophenylene sulfides with terminal thiol groups]./ V.I. Nedelkin, B.A. Zachernyuk, O.B. Andrianova, E.N. Solovyova, A.B. Zachernyuk, N.S. Chernova // Butlerovskiye soobshcheniya [Butlerov communications], 2013, vol.35, no.7, P.163-166.
107. Saydakhmedov, E.E. Serovyazhushchiye vyazhushchiye: sostoyaniye i perspective ispol'zovaniya [Sulfur binding binders: status and prospects for use]. / E.E. Saydakhmedov, I.M. Saydakhmedov // Academy, 2023, no.2(75), P.89.
108. Abdrakhmanov, A.M. [Son luminescence of elementary sulfur melt]. / A.M. Abdrakhmanov, G.L. Sharipov, I.V. Rusakov, V.R. Akhmetova, R.G. Bulgakov // JETP Letters, 2007, vol.85, no.8, P.410-411.
109. Novikov, R. A. Dimerization of dimethyl 2-(naphthalen-1-yl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate in the presence of GaCl₃ to [3+2], [3+3], [3+4], and Spiro annulation products / R. A. Novikov, Y. V. Tomilov // Helv. Chim. Acta. - 2013. - V. 96. - I. 11. - P. 2068-2080.
110. Мочалов, С.С. Циклические катионы из 2-нитрофенилциклопропанов и их изомерные превращены во фторсульфоновой кислоте /С.С. Мочалов, Т.Г. Кутателадзе, А.Н. Федотов, Ю.С. Шабаров // Докл. АН СССР Сер. хим. . -1998. -Т. 298, № 6. -С. 1398-1401.
111. Мочалов, С.С. Новые органические катионы из динитрозамещенных аренов /С.С. Мочалов, Т.Г. Кутателадзе, Ю.С. Шабаров // Док. АН СССР. Сер. хим., -1998. –Т. 301, № 6. -С. 1393-1396.
112. Кутателадзе, Т. Г. Циклические катионы из 2- нитрофенилциклопропанов и изучение их строение их строения методами ЯМР ¹Н и ¹³С

- /Т.Г. Кутателадзе, С.С. Мочалов, А.А. Борисенко, А.Н. Федотов, Ю.С. Шабаров // Ж. орг. хим. -1998. -Т. 25, № 7. -С. 1384-1396
113. Hamad, A.-S.S. Synthetic Approaches to 6-Aryl-4-[(2-furyl)methylidene]-1-(tosylaminocarbonyl)-1,2,3,4-tetrahydropyridazine-3-ones and 5-[1-Aroylmethyl-2-(2-furyl)-1-ethenyl]-2-(tosylamino)-1,3,4-oxadiazoles / A.-S.S. Hamad, A.I. Hashem // Acta. Chim. Slov. -2001. - V. 48. - P. 431-437.
114. Дайненко, В.П. Изучение структуры катионов, генерируемых из 1-метил-1-(0-нитрофенил)циклопропанов, методом ЯМР ^{13}C /В.П. Дайненко, В.А. Чертков, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров //Ж. орг. хим. -1974. -Т. 10, №12. -С. 2530-2542.
115. Смирнов, В.В. Хлорирование и алкилирование толуола четыреххлористым углеродом./ В.В. Смирнов, С.М. Невская, Е.Н. Голубева // Нефтехимия.- 2002.- Т.42.- №1.-С.22-27.
116. Шабаров, Ю.С. Внутримолекулярное участие о-нитрогруппы в нуклеофильной стабилизации катионов бензильного типа / Ю.С. Шабаров, С.С. Мочалов, В.И. Дайненко // Изв, СО АН СССР, Сер. хим. наук. -1990. -№ 3. -С. 43-52.
117. Мочалов, С.С. Спектры ЯМР ^1H устойчивых катионов, полученных из замещенных 1-метил-1(о-нитрофенил)циклопропанов /С.С. Мочалов, В.И. Дайненко, Ю.С. Шабаров // Ж. орг. хим. -1994. -Т. 10, №11. -С. 2331-2337.
118. Шабаров, Ю.С. Способ получения галоид замещенных антралинов / Ю.С. Шабаров, С.С. Мочалов //Авт, свид, СССР, № 367099, Бюлл, изобр, -1973, № 8. С. 62-63.
119. Boulouard, M. 4-Substituted indazoles as new inhibitors of neuronal nitric oxide synthase / M. Boulouard, P. Schumann-Bard, S. Butt-Gueulle, S. Stiebing, V. Collot, S. Rault // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2007. - V. 17.-№ 11. - P. 3177-3180.
120. Мочалов, С.С. О циклизации о-нитрозоацилбензолов в антралины /С.С. Мочалов, Т.П. Сурикова, Ю.С. Шабаров // Х, гетероцикл, соед. -1996. - № 7. -С. 886-890.

121. Chilin, A. Synthesis and Biological Evaluation of a New Furo $2,3$ - j -quinolin- $2(1//)$ -one / A. Chilin, C. Marzano, A. Guiotto, F. Vaccichetti, F. Carlassare, F. Bordin // J. Med. Chem. 2002. -V. 45.-№5.-P. 1146-1149.
122. Соколов, В.И., Случай элиминирования протона из иона гомо-меркурия / В.И. Соколов, В.В. Башилов, О.А. Реутов // Ж. орг. хим. -1990.-Т.6, №4, -С.883-884.
123. Шабаров, Ю.С. Меркурирование цис-1,2- дифенил циклопропанов / Ю.С. Шабаров, С.Н. Буренко // Ж. общ. хим. -1993.-Т.9, №10, стр.2330-2331.
124. Шабаров, В. С. Взаимодействие ацетата ртути с ди- и трифенилциклопропанами / В.С. Шабаров, Л.Д. Сычкова, С.Г. Бандаев, О.А. Субботин // Ж. общ. химии. -1995. -Т. 45, № 10. -С, 2300-2307.
125. Шабаров, Ю. С. Взаимодействие ацетата ртути с транс-1,2-дифенилциклопропаном в уксусной кислоте в присутствия хлорной кислоты / Ю.С Шабаров, С.Г. Бандаев, З. Кабилов, Л.Д. Сычкова // Ж. орг. химии. -1990. -Т. 16, № 4. -С. 886-887.
126. Bandaev, S.G. Zur Stereochemie der Ringsoffnung von. trans-1,2-Diphenylcyclopropanen mit Quecksilber(II) Salzen / S.G. Bandaev, Yu.S. Shabarov, A. Nantschmarm // Z. Prakt. Chemie. -1980. -Bd 322. -S. 643-648.
127. Бандаев, С.Г. Стереохимия раскрытия циклопропанового кольца солями ртути в транс- 1,2-диарилциклопропанах / С.Г. Бандаев, Л.Д. Сычкова, А. Ханчман, Ю.С. Шабаров // Ж. орг. химии. -1982. -Т, 18, №2. -С.-296-302. .
128. Бандаев, С.Г. Взаимодействие транс-1,2-ди(п-галоген фенил)циклопропанов с солями ртути / С.Г. Бандаев, Ю. Эшназаров, Ю.С. Шабаров, Л.Д. Сычкова // Ж. орг. химии. -1985. -Т. 9, № 2. -С. 297-302.
129. Шабаров, Д.С. Способ получения о-нитрозоацилбензолов. / Д.С. Шабаров, С.С. Мочалов, И.П. Степанова // - Авт. свид. СССР, № 276030. Бюлл. Изобр., 1970, № 23. -С. 33.

130. Penning, M. Dihydropyridazine Derivatives with Cyclopenta-, Benzo-, Furo-, Thiopyrano- and Pyrido-Annulation / M. Penning, J. Christoffers // *European J. Org. Chem.* -2013. - V. 2013, N. 2. -P. 389-400.
131. Федотов, А.Н. о-Нитрофенилциклопропанов в синтезе гетероциклических соединений./ А.Н. Федотов //-Диссертация канд. наука, М., 1980.
132. Мочалов, С.С. о-нитротрифенилкарбинолы и устойчивые катионы из них /С.С. Мочалов, В.И. Дайнеко, Н.Ф. Балан, Ю.С. Шабаров //Докл. АН СССР, -1978, -Т.23, №5, -С. 1105-1108
133. Федотов, А.Н. Синтез и кислотно-катализируемые превращения меркурсолювоаддуктов 2-нитробензилциклопропана. первые стабильные металлизированные ионы 3, 4-дигидро-п-оксо-2,1-бензоксазиния / А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Н.С. Зефилов // *Ж. орг. хим.* -2013. -Т.49. -С. 1554-1562.
134. Трофимова, Е.В. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования / Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов // *Вестн. МГУ.* -2012. -Т. 67. -С. 181–185.
135. Gazzaeva, R.A. Benzyl-4,5-dihydroisoxazoles from benzylcyclopropanes: regioselective insertion of an n=O fragment into the three-membered carbocyclic of benzylcyclopropanes by the action of nitrous acid / R.A. Gazzaeva, E.V. Trofimova, A.Z. Kadzhaeva, A.N. Fedotov, S.S. Mochalov// *Chem. Heterocycl. Compd.* -2012. -Vol.48. -P. 1220-1227.
136. Gazzaeva, R.A. Isoxazolines from benzyl cyclopropanes / R.A. Gazzaeva, S.S. Mochalov, B.P. Archegov, N.S. Zefirov // *Chemistry of Heterocyclic Compounds* -2005. –Т. 41, № 2, С. 272-278.
137. Samimi, H. A. N-Bromosuccinimide as a Brominating Agent for the Transformation of N-H (or N-Benzyl) Ketoaziridines into Oxazoles / H. A. Samimi, F. Dadvar // *Synthesis.* – 2015. – Vol. 47. – P. 1899–1904.
138. Gazzaeva, R.A. Synthesis of o-nitrosoacylbenzenes from o-nitrobenzyl alcohols and their derivatives / R.A. Gazzaeva, A.N. Fedotov, E.V. Trofimova,

- О.А. Попова, S.S. Mochalov, N.S. Zefirov // Russ. J.Org.Chem. -2006. -V. 42. P. 87-99.
139. Трофимова, Е.В. Циклические ионы из 2-нитрофенилбутанолов и 1-(-2-нитрофенил)-1-бутена и их изомерные превращения во фторсульфоновой кислоте /У.В. Трофимова, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров //Ж. орг. химия -1991, -Т.27, № 6, -С. 1193-1198
140. Sleezer, P.D. Electrophilic and nucleophilic substitution of allylic mercurials / P.D. Sleezer, S. Winstein, W.G. Young // J. Am. Chem. Soc. -1963. -Vol. 15, № 19. -P. 1090 - 1091.
141. Каджаева, А.З. Эфиры 2-арилциклопропанкарбоновых кислот в реакции с азотистой кислотой. Синтез арилзамещенных 3-этоксикарбонил-4,5-дигидроизоксазолов и 3-этоксикарбонилизоксазолов / А.З. Каджаева, Е.В. Трофимова, А.Н. Федотов, К.А. Потехин, Р.А. Газзаева, С.С. Мочалов, Н.С. Зефирова // в журнале Химия гетероциклических соединений, издательство Знатнее (Рига), -2009, № 5, С. 753-765
142. Colpaert, F. Transformations of 3-aryl-2-chloro-2-imidoylaziridines: novel entries to 4-chloro-2,5-diaryl-1H-imidazoles and 2-chloro-2-acylaziridines / F. Colpaert, S. Mangelinckx, N. Giubellina, N. D. Kimpe // Tetrahedron. – 2011. – Vol. 67. – P. 1258–1265.
143. Травин, В. Ф. Новый путь к производным фууро2,3-Ь.хинолина / В. Ф. Травин, Н. Я. Подхалузина, Д. С. Каневский // Химия Гетероцикл. Соединений. 2002. - № 3. - С. 395-396.
144. Fedotov, A.N. Synthesis and Acid-Catalyzed Transformations of Mercurial Solvent Adducts of 2-Nitrobenzylcyclopropane. First Stable Metalated 1-Oxo-3,4-dihydro-1H-2,1-benzoxazinium Ions. / A.N. Fedotov, E.V. Trofimova, T.E. Gulov, S.G. Bandaev, S.S. Mochalov, N.S. Zefirov //Russ. J. Org. Chem. - 2013. Vol.49. P. 1534-1541
145. Trofimova, E.V. Benzylcyclopropanes in Solvomercuration Reaction. / E.V. Trofimova, T.E. Gulov, A.N. Fedotov, S.G. Bandaev, S.S. Mochalov //Moscow University Chem. Bull. -2012. -Vol.67. P.122-126.

146. Nagasawa, K. Stereoselective synthesis of tricyclic guanidine systems: confirmation of the stereochemistry of batzelladine F left-hand tricyclic guanidine portion. / K. Nagasawa, H. Koshino, T. Nakata // *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42,4155-4158.
147. Федотов, А.С. Бензил-2-и 4-нитробензилциклопропанов и их взаимодействие с органическими кислотами / А.С. Федотов, Е.В. Трофимова, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров // *Ж. оп. хим.* -1988. -Т. 24. №7. -С.1413-1417
148. Новиков, Р. А. Новые превращения донорно-акцепторных циклопропанов под действием кислот Льюиса: димеризация 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов и их реакции с пиразолинами / Р. А. Новиков // дис. на соискание степени канд. хим. наук: 02.00.03 - органическая химия, Институт Органической Химии РАН им. Н. Д. Зелинского, Москва, 2014, 164 с.
149. Chagarovskiy, A. O. Lewis acid-catalyzed reactions of donor-acceptor cyclopropanes with furan derivatives / A. O. Chagarovskiy, E. M. Budynina, O. A. Ivanova, Y. K. Grishin, I. V. Trushkov, P. V. Verteletskii // *Tetrahedron.* - 2009. - V. 65. - I. 27. - P. 5385-5392.
- 150.** Кутателадзе, Т.Г. Синтез 3,6-диарил-4,5-дигидро-2,1-бензизоксазолов из ортонитрофенилциклопропанов / Т.Г. Кутателадзе, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров // *Ж. оп. хим.*. 1990. Т. 26. Вып. 10. С. 2106-2113.
151. Газзаева, Р.А. О синтез орто-нитрозоацилбензолов из орто-нитрозамещенных бензиловых спиртов и их производных. / Р.А. Газзаева, А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, О.А. Попова, С.С. Мочалов, Н.С. Зефирова // *ЖОрХ.*-2006.-Т.-42.-№1.-С. 87-99
152. Мочалов, С.С. Новый путь синтеза замещенных 4Н-3,1-бензоксазинов. / С.С. Мочалов, Р.А. Газзаева, А.Н. Федотов, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефирова // *ХГС.* 2003, № 1, С.922-929.

153. Мочалов, С.С. Металлированные циклический катион из аддукта сольвомеркурирования ортонитрофенилциклопропанов. Изучение его структуры методами ЯМР ^1H и ^{13}C . / С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефирова // Докл. АН СССР. -1991. -Т. 321. -С.988-992.
154. Трофимова, Е.В. Катион 3,4-дигидро-N-оксо-3-этил-2,1-бензоксазиния в синтезе β - и γ -замещённых арилбутанов и 1-арилбутен-2-енов / Е.В. Трофимова, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефирова // ХГС. -1992. № 4. -С. 550-554.
155. Кутателадзе, Т.Г. Ковалентносвязанные фторсульфонаты из нитрозамещённых арилциклопропанов / Т.Г. Кутателадзе, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров // Журнал органической химии, издательство Наука (СПб.), -2009 -Т. 26, №7, -С. 1471-1476
156. Tomilov, Y. V. Lewis acid catalyzed reactions of donor-acceptor cyclopropanes with 1-and 2-pyrazolines: formation of substituted 2-pyrazolines and 1,2-diazabicyclo[3.3.0]octanes / Y. V. Tomilov, R. A. Novikov, O. M. Nefedov // Tetrahedron. - 2010. - V. 66. - I. 47. - P. 9151-9158.
157. Мочалов, С.С. 2-Циклопропилбензойные кислоты в синтезе фталидов и 3,4-дигидроизокумаринов / С.С. Мочалов, А.Н. Федотов, Т.Г. Кутателадзе, Е.В. Трофимова, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефирова // ХГС.- 1998.- Т.34.- №3.- С. 288-293
158. Sathishkannana, G. Highly diastereoselective synthesis of 1-pyrrolines via SnCl_4 -promoted [3+2]-cycloaddition between activated donor-acceptor cyclopropanes and nitriles / G. Sathishkannana, K. Srinivasan // Org. Lett. - 2011. - V. 13. - I. 22. - P. 6002-6005.
159. Sathishkannana, G. Lewis Acid-Mediated Transformations of trans-2-Aroyl-3-aryl-cyclopropane-1,1-dicarboxylates into 2-Pyrones and 1-Indanones / G. Sathishkannana, K. Srinivasan // Adv. Synth. Catal. - 2014. - vol. 356. - p. 729-735.

160. Dreger, A. A Hhalogen-bonding-catalysed Nazarov cyclisation reaction / A. Dreger, P. Wonner, E. Engelage, S. M. Walter, R. Stoll, S. M. Huber // *Chem. Commun.* - 2019. - vol. 55. - p. 82628265.
161. Nambu, H. An efficient synthesis of cycloalkane-1,3-dione-2-spirocyclopropanes from 1,3-cyclo-alkanediones using (1-aryl-2-bromoethyl)-dimethylsulfonium bromides: application to a one-pot synthesis of tetrahydroindol-4(5H)-one / H. Nambu, M. Fukumoto, W. Hirota, N. Ono, T. Yakura // *Tetrahedron Lett.* - 2015. - vol. 56. - p. 4312-4315.
162. Nambu, H. / Iodide-Catalyzed Ring-Opening Cyclization of Cyclohexane-1,3-dione-2-spirocyclopropanes / H. Nambu, Y. Onuki, N. Ono, T. Yakura // *Adv. Synth. Catal.* - 2018. - vol. 360. -p. 2938-2944.
163. Abdrakhmanov, A.M. [Son luminescence of elementary sulfur melt]. / A.M. Abdrakhmanov, G.L. Sharipov, I.V. Rusakov, V.R. Akhmetova, R.G. Bulgakov // *JETP Letters*, 2007, vol.85, no.8, P.410-411.
164. Novikov, R. A. Dimerization of dimethyl 2-(naphthalen-1-yl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate in the presence of GaCl₃ to [3+2], [3+3], [3+4], and Spiro annulation products / R. A. Novikov, Y. V. Tomilov // *Helv. Chim. Acta.* - 2013. - V. 96. - I. 11. - P. 2068-2080.
165. Vereshchagina, Ya.A. Structure of 4-oxo-5,6-benzo-1,3,2-dioxaphosphorinanes in solution / Ya.A. Vereshchagina, E.A. Ishmaeva, E.G. Yarkova, L.M. Burnaeva, G.R. Fattakhova, A.N. Pudovik // *Abstr. of XV Intern. Conf. on Phosph. Chem. Japan, Sendai.* - 2001. - P. 258 (PB115).
166. Young, I. S. Diastereoselective synthesis of pyrrolidines using a nitronecyclopropane cycloaddition: synthesis of the tetracyclic core of Nakadomarin A / I. S. Young, J. L. Williams, M. A. Kerr // *Org. Lett.* - 2005. - V. 7. - I. 5. - P. 953-955.
167. Vereshchagina ,Ya.A. Structure of 4-oxo-5,6-benzo-1,3,2- dioxaphosphorinanes in solution / Ya.A. Vereshchagina, E.A. Ishmaeva, E.G. Yarkova, L.M. Burnaeva, G.R. Fattakhova, A.N. Pudovik // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* 2002. - Vol. 177, № 8-9. - P. 2249.

168. Kobayashi, S. 'The diene-transmissive hetero-Diels–Alder reaction of 2-vinyl α,β -unsaturated aldimines: Stereoselective synthesis of hexahydroquinazolin-2-ones', / S. Kobayashi, K. Kudo, A. Ito, S. Hirama, T. Otani, T. Saito // *Org. Biomol. Chem* 2014,12, 4061–4064.
169. Vereshchagina, Ya.A. Theoretical and conformational analysis of 1,3,2-dioxaphosphorinanes with planar fragments / Ya.A. Vereshchagina, D.V. Chachkov, E.A. Ishmaeva // *Abstr. of 16 Intern. Conf. on Phosph. Chem. UK, Birmingham. - 2004. - P. 141 (PS1-122).*
170. Martin, M. C. Functionalized 4-carboxy- and 4-keto-2,3-dihydropyrroles via Ni(II)-catalyzed nucleophilic amine ring-opening Cyclizations of cyclopropanes / M. C. Martin, D. V. Patil, S. France // *J. Org. Chem.* - 2014. - V. 79. - I. 7. - P. 3030-3039.
171. Ложкин, С.С. Синтез и превращения метилового эфира 3-(1-адамантилкарбонил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-карбоновой кислоты / С.С. Ложкин, Д.В. Петров, В.А. Докичев, Ю.В. Томилов, О.М. Нефедов // *ХГС*, 2009, № 8, с. 1180-1185.
172. Buntine, M.A. The lowest-lying excited singlet and triplet electronic states of propanal: an ab initio molecular orbital investigation of the potential energy surfaces / M.A. Buntine, C. Lee, G.F. Metha // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. Vol. 6, № 4. P. 688.
173. Lebedev, A.T. Cyclization of orthocyclopropylphenyl benzamides in gas and liquid phases. / A.T. Lebedev, I.V. Dianova, S.S. Mochalov, R.A. Gazzaeva, V.V. Lobodin, T.Y. Samguina // *Eur. Mass Spectrum*, 2001, vol. 12, pp. 956-963.
174. Cousins, G.S. Synthesis and chemistry of cyclopropanated carbohydrates / G. S. Cousins, J. O. Hoberg // *Chem. Soc. Rev.* 2000. Vol. 29. P. 165-174.
175. Мочалов, С.С. Цикло пропил- и аллилзамещенные арены в реакции с диазоттетраоксидом. Влияние окислительного потенциала субстратов на направления превращения. / С.С. Мочалов, Р.А. Газзаева, А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, И.В. Трушков, Н.С. Зефиоров // *Ж. ор. хим*, 2004, т. 40, вып. 8, С. 1146-1160.

176. Agrawal, D. Silylmethyl-substituted cyclopropyl and other strained ring systems: cycloaddition with dipolarophiles / D. Agrawal, V. K. Yadav // Chem. Commun. - 2008. - № 48. - P. 6471-6488.
177. Cavitt, M. A. Intermolecular donor-acceptor cyclopropanes ring-opening Cyclizations / M. A. Cavitt, L. H. Phun, S. France // Chem. Soc. Rev. - 2014. - V. 43. - I. 3. - P. 804-818.
178. Lebel, H. Stereoselective Cyclopropanation reactions / H. Lebel, J.-F. Marcoux, C. Molinaro, A. V. Charette // Chem. Rev. - 2003. - V. 103. - I. 4. - P. 977-1050.
179. Трофимова, Е.В. Гетероциклические ионы из оксидов-М-(4-нитробензилиден)-2-циклопропил и 2-циклопропилметиланилинов: образование, изомеризация и превращения. / Е.В. Трофимова, А.Н. Федотов, Р.А. Газзаева, С.С. Мочалов, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефирова // ХГС, 2003, №2, с. 234-242.
180. Мочалов, С.С. Циклопропил- и аллилзамещенные арены в реакции с диазоттетраоксидом. Влияние первого потенциала ионизации на направления превращения. / С.С. Мочалов, Р.А. Газзаева, А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, И.В. Трушков, Н.С. Зефирова // Ж. оп. хим., 2004, т. 40, вып. 5, с. 1146-1160.
181. Бандаев, С.Г. Основных реакциях ртути содержащих аддуктов арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Ю.Х. Эшназаров, И.М. Насыров, С.С. Мочалов // Метал. орг. химия -1989, -Т.2, № 6, -С. 1323-1327
182. Durig, J.R. Conformational studies of monosubstituted three-membered rings by variable temperature FT-IR spectra of rare gas solutions / J.R. Durig, Yu Z., Shen S., Warren R., Verma V.N. Guirgis, // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 563-564. P. 141-145.
183. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. -2008. -V. 64. - P. 112-122. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. -2008. - V. 64. -P. 112-122.

184. Budnikova, Y. H. Eco-efficient electro catalytic C-P bond formation / Y. H. Budnikova, T. V. Gryaznova, V. V. Grinenko, Y. B. Dudkina, M. N. Khrizanforov // Pure and Applied Chemistry. - 2017. - Т. 89, № 3. -С. 311-330.
185. Krakowiak, J. Partial Molar Volumes of Tetrabutylammonium Perchlorate and Tetraphenylborate in N,N-Dimethylacetamide, Triethylphosphate, Acetonitrile and Dimethyl Sulphoxide / J. Krakowiak, D. Bobicz, W. Grzybowski // J. of Molecular Liquids 2000.Vol. 88. P. 197-207.
186. Nikam, P.S., Limiting ionic partial molar volumes of R₄N⁺ and Br in aqueous ethanol at 298.15 K / P.S. Nikam, T.B. Pawar, A.B. Sawant, M. Hasan // J. of Molecular Liquids 2006. Vol. 126. P. 19-22.
187. Мочалов, С.С. Металлированные циклический катион из аддукта сольвомеркурирования ортонитрофенилциклопропанов. Изучение его структуры методами ЯМР ¹H и ¹³C. / С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефиоров // Докл. АН СССР. -1991. -Т. 321. -С.988-992.
188. Bernard, A.M. Regioselective synthesis of trisubstituted 2,3-dihydrofurans from donor-acceptor cyclopropanes or from reaction of the Corey Ylide with α-sulfonyl-, α-sulfonyl-, or α-sulfonylenones / A.M. Bernard, A. Frongia, P.P. Piras, F. Secci, M. Spiga // Org. Lett., 2005, 7, 4565-4568.
189. Газзаева, Р.А. Бензил-4,5-дигидроизоксазолы из бензилциклопропанов: региоселективное внедрение фрагмента N = O в трехуглеродный цикл бензилциклопропанов под действием азотистой кислоты. / Р.А. Газзаева, Е.В.Трофимова, А.З. Каджаева, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // ХГС, 2012, №8, С. 1309-1317.
190. Matta, C. F. An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules: from solid state to DNA and drug design. / C. F. Matta, R. J. Boyd, //John Wiley and Sons, 2007
191. Winstein, B.S. Preparation and substitution reactions of bridgehead mercurial / B.S. Winstein, T.G. Traylor // J. Am. Chem. Soc.- 1986. -Vol.78, №12. -P.2597-2603.

192. Bloodworth, A.J. Conversion of cyclopropanes into 1,2-dioxolanes via tert-butyl peroxymercuration, bromodemercuration, and silver salt induced cyclization / A.J. Bloodworth, K.N. Chan, C.G. Cooksey // *J. Org. Chem.* - 1985. -Vol. 51, №11. -P. 2110-2115.
193. Реутов, О.А. Реакции замещения атома ртути, связанного с насыщенным атомом углерода, на галоид / О.А. Реутов, Э.В. Углова, И.П. Белецкая, Т.Б. Светланова // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* - 1994. -№7.-С.1383-1387.
194. Mukhopadhyay, M. Partial molar volume fraction of solvent in binary (CO₂-solvent) solution for solid solubility predictions / M. Mukhopadhyay, S. V. Dalvi // *J. of Supercritical Fluids* 2004. Vol. 29. P. 221-230.
195. Narang, R. A Review on Biological Activities and Chemical Synthesis of Hydrazine Derivatives / R. Narang, B. Narasimhan, S. Sharma // *Curr. Med. Chem.* - 2012. - V. 19. - P. 569-612.
196. Скрипунов, Д.А. Получение композиций на основе органических полисульфидов и серы для дорожных и строительных материалов / Д.А. Скрипунов // *Дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н., Москва, -2016, -С. 130.*
197. Мочалов, С.С. Замещение 2-нитрофенилциклопропаны в реакции сопряженного меркурирования / С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев, Ю.Х. Эшназаров, Ю.С. Шабаров // *Металлорг. Химия (МОХ)*, 2000, -Т.5, № 3, - С. 69
198. Мочалов С.С., Бандаев С.Г., Эшназаров Ю.Х., Шабаров Ю.С., Зефирова Н.С. Пат. РФ № 2003654; Б. изобр.№ 43-44, 2003.
199. Минкин, В.С. и др. Синтез, структура и свойства полисульфидных олигомеров/ В.С. Минкин, А.В. Нистратов, М.А. Ваниев, Ю.Н. Хакимуллин, Р.Я. Дебердеев, И.А. Новаков // *Известия Волг ГТУ, Волгоград, -2006. - С. 9-20.*
200. Uemachi, H. Preparation and charge-discharge properties of a novel organ sulfur polymer, poly(p-phenylene thiuret), for battery applications / H.

- Uemachi, Y. Iwasa, T. Mitanni // Chem. Lett. 2000. (8). P. 946-947. P5JCX. 2001. 01.12. 19C. 430.
201. Takada, S. A formal homo-Nazarov cyclization of enantioenriched donor-acceptor cyclopropanes and following transformations: asymmetric synthesis of multi-substituted dihydronaphthalenes / S. Takada, N. Takaki, K. Yamada, Y. Nishii // Org. Biomol. Chem. -2017. - vol. 15. - p. 2443-2449.
202. Шабаров, Ю.С., Потапов В.Л., Левина Р.Н., Трещова Е.Р. О стереоизмерных, 1,2- и 1,3-метилфенилциклобутанах / Ю.С. Шабаров, В.Л. Потапов, Р.Н. Левина, Е.Р. Трещова // Вест. Моск. Ун-та. Сер.хим.-2003.-№1, с.61-65.
203. Smirnov, V.V. Selection bromination of alkanes and aryl alkanes./ V.V. Smirnov, B.M. Zelikman, I.P. Beleskaya, M.M. Levitanskii, M.A. Kazankova // Mendeleev Commun. -2000.-P. 175-176.
204. Бетнев, А.Ф. Синтез адамантил замещенных дикарбоновых кислот ароматического ряда их производных / А.Ф. Бетнев, Т.А. Обухова, С.А. Бетнев, И.В. Ключев, С.В. Пронин // Ж. Оп. Х.- 2000.-Т.36.-В.3.-С.419-421.
205. Кузи Данг Чеу. Инфракрасные спектры и структуры некоторых сложно построенных соединений ряда фенилциклопропанов / Кузи Данг Чеу, Е.Р. Трещова, И.Р. Болесов, Р.Я. Левина // Доклад АН СССР. сер.хим.-1998.-Т.179, №4, с.872-874
206. Gurtin, D. V. Magnitude of the steric interaction of the phenyl rings in cis-1,2,-diphenylcyclopentane and demonstration of restricted rotation / D. V. Gurtin, H. Gruen, G. Y. Hendrleksen, H. E. Knipmeyer // J. Am. Chem. Soc. 1999, v. 83, № 23, p. 4838 - 4843.
207. Subbotin, O. A. G. C NMR spectra of cyclopropanes derivatives. Stereoisomeric substituted 2-phenylcyclopropanes / O. A. Subbotin, A. S. Kozmin, Y. K. Grishin, N. M. Sergeev, I. G. Bolesov // Organ. Magnet. Reson. 1989, v. 4, № 1, p. 53 - 62.

208. Kingsbury, C. A. Substituent effects on suspected phenonium ion reactions / C. A. Kingsbury, D. C. Best // Bull. Chem. Soc. Japan 1995, v. 45, № 4, p. 3440 - 3445.
209. Шабаров, Ю.С. Стереохимия расщепления циклопропанового кольца в фенилзамещенных циклопропановых углеводородах /Ю.С. Шабаров, С.Г. Бандаев, Л.Д. Сычкова //Вест. моск. ун-та, серия химия, -2000, -№ 6, -С. 726-728
210. Brackmann, F. Natural occurrence, syntheses, and applications of cyclopropyl-group-containing α -amino acids. 1. 1-aminocyclopropanecarboxylic acid and other 2,3-methanoamino acids / F. Brackmann, A. de Meijere // Chem. Rev. - 2007. - V. 107. - № 11. - P. 4493-4537.
211. Richmond, E. Nucleophilic Ring Opening of Donor-Acceptor Cyclopropanes Catalyzed by a Bronzed Acid in Hexafluoroisopropanol / E. Richmond, V.D. Vuković, J. Moran // Organic Letters – 2018. – V. 20. – I. 3. – P. 574–577.
212. Соколов, В.И. Стереохимия оксимеркурирования энантиомерного транс-1, 2-диметилциклопропана / В.И. Соколов, М.Б. Родина, О.А. Реутов // Известия АН СССР. Сер.хим.-1972.-№ 7.-С.1675- 1677.
213. Balsamo, A. Electronic substituent effects on stereo selectivity of reactions of some 1-arylbicyclo /4.1.0/ heptane with mercuric salt / A. Balsamo, C. Battistini, P. Crotti, P. Macchia // J. Org. Chem. -1998, -V. 40, № 22, -P. 3233 - 3237.
214. Jensen, F.R. The stereochemistry of the cyclopropanes by mercuric acetate | F.R. Jensen, D.E. Patterson || Tetrahedron Lett. -1974, -N 14, -P. 1315-1316
215. Калечиц, Г.И. Оксимеркурирования цис- и транс- каранов и ЯМР ^{13}C продуктов реакции / Г.И. Калечиц, Т.Г. Скорнякова, Н.С. Яшина, И.С. Петросян //Ж. орг. хим. -1999, -Т. 25, № 7, -С. 1402-1406
216. Leclerc, M. Design and Synthesis of Conjugated Polymers, ed. /M. Leclerc and J. F. Morin, //Wiley-VCH, Weinheim, 2010

217. Шабаров, Ю.С. Взаимодействие 2- циклопропилфлуорена с ацетатом ртути /Ю.С. Шабаров, С.Г. Бандаев // Вест. моск. университета. Химия - 1976, №5. -С. 620-621.
218. Гулов, Т.Ё. Механизм и стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурировании арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. –Душанбе 2010, №2/36. - С. 52-62
219. Гулов, Т.Ё. Кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропанов / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев // Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 2011, -Том 54, №11. -С.7-14
220. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования / Т.Е. Гулов, А.И. Баркан, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Вестник Таджикского национального Университета. –Душанбе 2011, №4 (68). -С.18-22
221. Gulov T.E. Benzylcyclopropanes in solvomercuration reaction /E.V. Trofimova, T.E. Gulov, A.N. Fedotov, S.G. Bandaev, S.S. Mochalov //в журнале Moscow University Chemistry Bulletin, издательство Allerton Press Inc. (United States), -Том 67. -№ 3. -С. 122-126.
222. Гулов, Т.Ё. Синтез и кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлированные ионы 3, 4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния. / А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Н.С. Зефилов // Журнал органической химии, издательство Наука (СПб.). - 2013, -Том 49. -№ 10. -С. 1554-1562. Gulov T.E. Synthesis and Acid-Catalyzed Transformations of Mercurial Solvent Adducts of 2-Nitrobenzylcyclopropane. First Stable Metalated 3,4-dihydro-N-Oxo-2,1-benzoxazinium Ions /A.N. Fedotov ,E.V. Trofimova, T.E. Гулов, S.G. Bandaev, S.S.Mochalov, N.S. Zefirov //в журнале Russian Journal of Organic Chemistry, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), Том 49, № 10, с. 1534-1541.

223. Гулов, Т.Ё. Превращения 2,4-дигалоген-1-бензилциклопропанов под действием меркурацетата. / Т.Е. Гулов, А.И. Баркан, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. – Душанбе 2011, № 4. -С. 56-62
224. Yoshida, M. Synthesis of substituted 3-iodopyrroles by cycloisomerization of propargylic Aziridines with iodine / M. Yoshida, S. Easmin, M. Al-Amin, Y. Hirai, K. Shishido // Tetrahedron. – 2011. – Vol. 67. – P. 3194–3200.
225. Dieskau, A.P. Fe-catalyzed allylic C-C-bond activation: Vinylcyclopropanes as versatile α,β,γ -synthons in traceless allylic substitutions and [3 + 2]-cycloaddition / A.P. Dieskau, M.S. Holzwarth, B. Plietker // Journal of the American Chemical Society -2012. - V. 134. -I. 11. - P. 5048–5051.
226. Sherry, B.D. Iron-catalyzed addition of Grignard reagents to activated vinyl cyclopropanes. / B.D. Sherry, A. Fürstner // Chemical communications - 2009.. - I. 46. - P. 7116-7118.
227. Kern, N. Coinage Metals-Catalyzed Cascade Reactions of Aryl Alkynylaziridines: Silver(I)-Single vs Gold(I)-Double Cyclizations / N. Kern, A. Blanc, S. Miaskiewicz, M. Robinette, J.-M. Weibel, P. Pale // J. Org. Chem. -2012. -Vol. 77. -P. 4323-4341.
228. Гулов, Т.Ё. 1-Метил-2-(о-нитрофенил)циклопропаны в реакции меркурирования / Т.Е. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник Таджикского национального Университета. – Душанбе 2016, № 1/4(216). - С.175-180
229. Mei, L.Y. Diastereo- and enantioselective construction of oxindole-fused spiro-tetrahydrofuran scaffolds through palladium-catalyzed asymmetric [3+2] cycloaddition of vinyl cyclopropanes and isatins / L.Y Mei., Y. Wei, Xu Q., M. Shi // Organometallics -2013. -V. 32. -I. 12. -P. 3544-3556
230. Гулов, Т.Ё. Новое о механизме меркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогический университет – Душанбе 2018, № 1 (1).- С.129-133,

231. Гулов, Т.Ё. Меркур сольвоаддукты из 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, Д.С. Муродов, Д. Н. Кабиров // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* -2023. –Том 66. -Вып. 6. -С. 13-22.
232. Гулов, Т.Ё. Гузаришҳои химиявии ҳоси протонҳои алифатӣ ^1H ва лағзишҳои химиявии ҳоси атомҳои ^{13}C -и занҷири алифатии N-оксо-3-алилбенз[2,1]фторсулфонатҳои изоксазолини металонидашуда ва металониданашуда дар муҳити кислотаи фторсулфонат / Т.Ё. Гулов // *Вестник педагогический университет –Душанбе 2023, №2.* - С. 72-79
233. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур 1-формилоксипропанов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов, Х.Ю. Курбонова // *Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы.* -Душанбе 2005, № 1. -С.18-24
234. Гулов, Т.Ё. Установление конфигурации фенилциклопропанов на основании их физических констант. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // *Материалы научно-практической конференции по «Теплофизическим свойствам жидкостей и газов».* –Душанбе 1993. -С. 26-28
235. Гулов, Т.Ё. Установление конфигурации 1,2-дизамещённых циклопропанов методом ЯМР. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // *Сборник статей посвященной «70-летию города Душанбе».* -Душанбе 1994. -С. 54-59
236. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-метил-2-(ортонитрофенил)циклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // *Материалы республиканской научной конференции посвящённой «5-ой годовщине независимости Республики Таджикистан».* –Душанбе 1996. -С.21-24
237. Гулов, Т.Ё. Механизм и стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурировании арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // *Материалы республиканской конференции «Новые теоритические исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан».* –Душанбе 2010 -С. 13-25

238. Гулов, Т.Ё. Стереохимия раскрытия циклопропанного кольца солями ртути в 1-алкил-2-арилциклопропанах /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогический университет –Душанбе 1995, №3-4. -С. 18-23
239. Гулов, Т.Ё. Циклические ионы из 1-(2-нитрофенил)-2-метил-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Вестник педагогический университет. -Душанбе 1998, №3. -С. 96-102
240. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-(2-нитрофенил)-2-метилцикло-пропанов /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов // Вестник педагогический университет –Душанбе 2000, №3. -С. 33-38
241. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил -2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов / С.Г. Бандаев, Т. Ё. Гулов //Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 2001. -Том XLIV, № 11-12. -С.50-58
242. Мочалов, С.С. Металлированные циклический катион из аддуктов сольвомеркурирования ортонитрофенилциклопропанов. Изучение его структура методами ЯМР ^1H и ^{13}C /С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефилов // Ж. металлорг. химия -1993, -Том 6, № 1. –С. 988-992.
243. Гулов, Т.Ё. Аниотропные превращения 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, Д. С. Муродов // Журнал органической химии -2021, №10. -С.1474-1481.
244. Мочалов, С.С. Превращения паразамещенных бензилциклопропанов, аллилбензолов и дифенилметанов при нитровании азотной кислотой в искусном ангидриде / С.С. Мочалов, Р.А. Газзаева, А.Н. Федотов, Б.П. Арчegov, Е.В. Трофимова, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефилов // Ж. Ор. Х. -2005. –Т.41. С.415-423.
245. Гулов, Т.Ё. Кислотно-катализируемые превращения меркур сольво-аддуктов 2-нитробензилциклопропанов. /Т.Ё. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Материалы международной конференции «Синтез, выделение и

- изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» -Душанбе 2011. -С. 48-53.
246. Трофимова, Е.В. 4Н-3,1-Бензоксазины из бензилциклопропанов. Первый пример кислотно-катализируемой перегруппировки в ряду орто-замещенных бензилциклопропанов / Е.В. Трофимова, Б.П. Арчегов, А.Н. Федотов, Р.А. Газзаева, С.С. Мочалов, Н.С. Зефирова // ХГС. -2009. -Т.45. С.1368-1379
247. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амино-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной кислоте / Т.Ё. Гулов // Вестник педагогический университет –Душанбе 2023, №2. - С. 80-87,
248. Гулов, Т.Ё. Сольвоаддукты ртути, полученные из 1-метил-2-(2-нитро-фенил)циклопропана, и их превращения в среде фторсульфокислоты / С. Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». -Душанбе -2023. -С. 227-234
249. Гулов, Т.Ё. Новое о механизме меркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» –Душанбе. -2018. -С. 229-234
250. Гулов, Т.Ё. 1-метил-2-(о-нитрофенил)циклопропан в реакции меркурирования / Т.Ё. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Научная конференция, посвященная «70-летию проф. Юсупов З.Ю». -Вестник Таджикского национального Университета -2017. -С. 175-181
251. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 2-метил-1-(2-нитро-фенил)-3-хлормеркур 1-формилоксипропанов/С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы международная конференция «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». –Душанбе 2006. -С.77-79

252. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов./Т.Ё. Гулов, С. Бандаев //Материалы международную конференцию «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения». -Душанбе 2012. -С.48-53
253. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-алкил-2-арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник статей посвященной «70-летию города Душанбе». -Душанбе 1994. -С. 60-65
254. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». -Душанбе, -Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. –Душанбе 2011. - С. 101-103.
255. Yamazaki, S. Lewis acid promoted cyclization of enyne trimesters and diesters / S. Yamazaki, K. Yamada, S. Yamabe, K. Yamamoto // Journal of Organic Chemistry – 2002. – V. 67. – I. 9. – P. 2889–2901.
256. Ogiwara, Y. Indium(III)-catalyzed knoevenagel condensation of aldehydes and activated methylenes using acetic anhydride as a promoter / Y. Ogiwara, K. Takahashi, T. Kitazawa, N. Sakai // Journal of Organic Chemistry -2015. - V. 80. -I. 6. - P. 3101- 3110.
257. Yamazaki, S. Six-Membered Ring Formation from Lewis Acid Promoted Reactions of 2-Substituted 2-Alkenyl Amides and Esters of Ethenetricarboxylate / S. Yamazaki, K. Ueda, Y. Fukushima, A. Ogawa, K. Kakiuchi // European Journal of Organic Chemistry -2014. -V. 2014. -I. 31. - P. 7023-7033.
258. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования бензилциклопропанов. / Т.Ё. Гулов, Е.В. Трофимова, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской конференции «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан». -Душанбе 2015. -С. 111-114
259. Гулов, Т.Ё. Меркурирование бензилциклопропанов / Т.Ё. Гулов //Материалы международной научно-практической конференции по теме

- «Актуальные проблемы точных наук при подготовке высококвалифицированных специалистов в области образования, науки и техники». Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. -Душанбе-2023. –С. 141-143
260. Гулов, Т.Ё. Орто-нитрозамещённый циклопропилметил-1,4-бензодиоксан в реакции меркурирование / Т.Ё. Гулов //Материалов международной научно- практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» Таджикский национальный Университет. –Душанбе -2023. –С. 316-319.
261. Yamazaki, S. Stereospecific cyclization reaction of alkenyl esters and amides of Ethenetricarboxylate / S. Yamazaki, J. Wada, K. Kakiuchi // Canadian Journal of Chemistry – 2015. – V. 93. – I. 10. – P. 1122–1131.
262. Gulov, T.Yo. Heterocyclic Ions from 2-Methyl-1-(2- Nitrophenyl)-3-chloromercurio-1- formiloxopropanes / T.Yo. Gulov, , C.G. Bahdaev //2nd International Conference on Chemistry and Application -Doha – Qatar. -2003. December 6-9.
263. Nair, D. 1,3-Dipolar cycloaddition of chalcones and arylidene-1,3-dicarbonyls with diazosulfone for the regioselective synthesis of functionalized pyrazoles and pyrazoles / D. Nair, P. Pavashe, I.N. Namboothiri // Tetrahedron – 2018. – V. 74. – I. 22. – P. 2716– 2724.
264. Xu, H. Knoevenagel condensation catalyzed by novel NM-based ionic liquids in water / H. Xu, L. Pan, X. Fang, B. Liu, W. Zhang, M. Lu, Y. Xu, T. Ding, H. Chang // Tetrahedron Letters – 2017. – V. 58. – I. 24. – P. 2360–2365.
265. Zotova, M.A. GaCl₃-Mediated “Inverted” Formal [3+2]-Cycloaddition of Donor– Acceptor Cyclopropanes to Allylic Systems / M.A. Zotova, R.A. Novikov, E. V. Shulishov, Y. V. Tomilov // The Journal of Organic Chemistry - 2018. -V. 83. -I. 15. -P. 8193- 8207.
266. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амина-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной

- кислоте / Т.Ё. Гулов // Вестник педагогический университет –Душанбе 2023, №2. - С. 80-87,
267. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 6-(параметоксибензоил) амино-7-циклопропил-1,4-бензодиоксана. /Т.Ё.Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». –Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими 2011. –Душанбе - С.104-105.
268. Ikeda, H. Spectroscopic and calorimetric studies on the mechanism of methylenecyclopropane rearrangements triggered by photo induced electron transfer / H. Ikeda, K. Akiyama, Y. Takahashi, T. Nakamura, S. Ishizaki, Y. Shiratori, H. Ohaku, J.L. Goodman, A. Houmam, D.M. Wayner, S. Tero-Kubota, T. Miyashi // Journal of the American Chemical Society – 2003. – V. 125. – I. 30. – P. 9147–9157.
269. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амин-6-циклопропил-метил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной кислоте./Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». Душанбе 2023. -С. 277-284
270. Гулов, Т.Ё. Специфические химические переходы алифатических протонов ^1H и специфические химические сдвиги атомов ^{13}C алифатической цепи N-оксо-3-алкилбенз [2,1] металлизированные и неметаллизированных фторсульфонаты изоксазолина в среде фторсульфоновой кислоты. / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы международной научно-теоретической конференции по теме «Развитие химической науки, технологии и экологии» Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. –Душанбе. -2023. -С. 28-33
271. Shen, Z.-L. Bronzed Base-Catalyzed One-Pot Three-Component Biginelli-Type Reaction: An Efficient Synthesis of 4,5,6-Triaryl-3,4-dihydropyrimidin-

- 2(1H)-one and Mechanistic Study / Z.-L. Shen, X.-P. Xu, S.-J. Ji // J. Org. Chem. – 2010. – Vol. 75. – P. 1162-1167.
272. Бандаев, С.Г. Взаимодействие 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана с ацетатом ртути в среде муравьиной кислоты /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы международной научно-практической конференции на тему «Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны» -Душанбе 2024. -С. 45-49
273. Гулов, Т.Ё. Кислотно – катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев // Материалы республиканская научно-методическая конференция на тему «Развитие, успехи и проблемы преподавания естественно-математических дисциплин». Душанбе 2024. -С. 277-284
274. Гулов, Т.Ё. Бромдемеркурирование меркур сольвоаддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // Вестник Таджикского национального Университета, серия естественных наук —Душанбе 2019, №2, -С. 224-230
275. Гулов, Т.Ё. Бромпропанола из меркур сольвоаддуктов ортонитрофенилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте / Т.Ё. Гулов, Ш.А. Фозилова, С.Г. Бандаев, Х.Ю. Курбонова // // Вестник педагогический университет –Душанбе 2019, № 2.- С. 153-159
276. Гулов, Т.Ё. Синтез β -галоген-2-нитропропиофенонов. /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев // Материалы международные конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». –Душанбе 1996. -С. 96-99
277. Гулов, Т.Ё. Синтез β -галоген-2-нитропропиофенонов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Маводҳои конференсияи ҷумҳуриявӣ «Таҳқиқи таълими тафриқа» Душанбе 2019. С.146-147
278. Гулов, Т.Ё. Меркур сольвоаддукты орто-нитрофенилциклопропанов в реакции бромдемеркурирования /Т.Ё., Гулов, С.Г. Бандаев // Материалы

- республиканской конференции «Исследования дифференцированного образования» -Душанбе -2019. -С.148-150
279. Гулов, Т.Ё. Бромдемеркурирование меркурсолювоаддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Д.С. Муродов //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Применение инновационных технологии в преподавании естественных дисциплин средне общеобразовательных школах и высших учебных заведениях» -Душанбе -2019. -С.130-134
280. Гулов, Т.Ё. Получение бромпропанолов из меркурсолювоаддуктов орто-нитрофенилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев, Ш.А. Фозилова // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан» -Душанбе - 2020. –С. 45-48
281. Гулов, Т.Ё. Взаимодействии 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с FSO_3H / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы металлургической промышленности». Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. -Душанбе 2021. –С. 145-149
282. Гулов, Т.Ё. Присоединение солей ртути по двойной связи и возможности использования этой реакции в органическом синтезе / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научной конференции на тему «Химия, технология и экология воды». Душанбе 2013, -С. 125-130
283. Kippo, T. Bromine radical-mediated sequential radical rearrangement and addition reaction of alkylidene cyclopropanes / T. Kippo, K. Nomaoka, I. Ryu // Journal of the American Chemical Society -2013.- V. 135. - I. 2. -P. 632–635.
284. Gulov, T.Y. Maceration of 1-alkyl-2-aryl cyclopropanes. / T. Gulov, S. Bandaev, C. Mochalov //European Conference on innovations in Technical and Natural Sciences -Austria, -Vienna 2014. -P. 199-204

285. Шабаров, Ю.С. Взаимодействие углеводов ряда фенилциклопропана с ацетатом ртути /Ю.С. Шабаров, С.Г. Бандаев, Л.Д. Сычкова //Ж. орг. химия, -1975. -Т. 11, № 6. -С. 1218-1222
286. Гулов, Т.Ё. Аниотропные превращение в ряду фторсульфонаты N-оксо-3-((2-бромэтил)-[2,1]-бензизоксазолиния. /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Ш. Фозилова // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2020, №1.- С.157-161
287. Buctier, C. Crypt and-Like Calixpyrirole: Synthesis, X-ray Structure, and Anion Binding Properties of a Bicyclic3,3,3.nonapyrrole / C. Buctier, R. S. Zimmerman, V. Lynch, J. L. Sessler First // J. Am. Chem. Soc. -2001.- Vol.123.- №. 39.- P.9716-9717.
288. Jian-Jun Liu. Chang-Cang Huang, and Wen-Xin Dai . Anion-Mediated Architecture and Photochromism of Rigid Bipyridinium-Based Coordination Polymers. / Jian-Jun Liu, Ying-Fang Guan, Mei-Jin Lin, //Crystal Growth & Design 2016, 16 (5) , 2836-2842.
289. Bianchi, L. Uncommon 1,2-Migration of a Nitro Group Within a P-Nitrostyryl Moiety: Synthetic Scope and Mechanistic Details / L. Bianchi, F. Ghelfi, G. Giorgi, M. Mascagni, G. Petrillo, D. Spinally, M. Stenta, C. Tavani // Eur. J. Org. Chem. - 2013. - p. 6298-6309.
290. Takada S. A formal homo-Nazarov cyclization of enantioenriched donor-acceptor cyclopropanes and following transformations: asymmetric synthesis of multi-substituted dihydronaphthalenes / S. Takada, N. Takaki, K. Yamada, Y. Nishii // Org. Biomol. Chem. -2017. - vol. 15. - p. 2443-2449.
291. Гулов, Т.Ё. β-замещение ортонитрозопропиофеноны в синтезе бенз[с]изоксазолов. / С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Ю. Эшназаров, Т.Ё. Гулов //Доклады академии наук Республики Таджикистан. -Душанбе 1995. Том XXXVIII, №3, -С. 25-30
292. Эшназаров, Ю.Х. Влияние ароматической нитрогруппы на восстановительное демеркурирование- меркурированных эфиров

- боргидридом натрия /Ю.Х. Эшназаров, С.Г. Бандаев, И.М. Насыров //-
Деп. В Тадж. НИИНТИ, 01.07.91, № 20 /773/. Та-91, -С. 16-21
293. Nilesh, M. Immobilized Iron Metal-Containing Ionic Liquid-Catalyzed Chemoselective Transfer Hydrogenation of Nitroarenes into Anilines./ M. Nilesh, Patil, Takehiko //. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2016, 4 (2) , 429-436.
294. Pitchaimani Veerakumar. Biomass-Derived Activated Carbon Supported Fe₃O₄ Nanoparticles as Recyclable Catalysts for Reduction of Nitroarenes./ Pitchaimani Veerakumar, Irulandi Pannier Methuselaha, Chin-Te Hung, King-Chuen Lin, Fang-Cheng Chou, and Shang-Bin Liu .// ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2016, 4 (12) , 6772-6782.
295. Schneider, T. F. Anti-Oligoannelated THF Moieties: Synthesis via Push-Pull-Substituted Cyclopropanes / T. F. Schneider, J. Kaschel, B. Dittrich, D. B. Werz // Org. Lett. - 2009. - vol. 11. -p. 2317-2320.
296. Bildt, L. A. A Molybdenum(O) Isocyanide Analogue of Ru(2,2'-Bipyridine)₃²⁺: A Strong Reductant for Photoredox Catalysis / L. A. Bildt, X. Guo, A. Prescimone, O. S. Wenger // Angew. Chem. Int. Ed. - 2016. - vol. 55. - p. 11247-11250.
297. Chang, S.K. Synthesis of the skipped polyene chain and its neighboring highly oxygenated pyran ring en route to delivering the C(43)-C(67) subsector of amphidinol 3 / S.K. Chang, L.A. Paquette // Synlett -2005. - I. 19. -P. 2915–2918.
298. Esquivias, J. Copper-catalyzed enantioselective conjugate addition of dialkylzinc reagents to (2-pyridyl) sulfonyl imines of chalcones / J. Esquivias, R. G. Arrayás, J. C. Carretero // J. Org. Chem. -2005. -Vol. 70. - P. 7451-7454.
299. Гулов, Т.Ё. Меркурированные 7-нитро-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана и превращение продуктов реакции во фторсульфоновой кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогический университет –Душанбе 2021, №1. - С. 224-230

300. Мочалов, С.С. Циклические катионы из 2-нитрофенилцикло-пропанов и их изомерные превращения во фторсульфоновой кислоте / С.С. Мочалов, Т. Г. Кутателадзе, А.Н. Федотов, Ю.С. Шабаров // Докл. АН СССР Сер. хим. -1988. -Т. 298, № 6. -С. 1398-1401.
301. Мочалов, С.С. Новые органические катионы из динитрозамещенных аренов / С.С. Мочалов, Т.Г. Кутателадзе, Шабаров Ю.С. // Док. АН СССР. Сер. хим., -1988. –Т. 301, № 6. -С. 1393-1396.
302. Кутателадзе, Циклические катионы из 2- нитрофенилцикло-пропанов и изучение их строения методами ЯМР ^1H и ^{13}C / Т.Г. Кутателадзе, С.С. Мочалов, А.А. Борисешко, А.Н Федотов, Ю.С. Шабаров // Ж. орг. хим. -1988. -Т. 25, № 7. -С. 1384-1396.
303. Мочалов, С.С. Циклические ионы из 1-(3-нирофенил)-2-метилциклопропанов и их изомерные превращения во фторсульфоновой кислоте / С.С. Мочалов, Т.Г. Кутателадзе, А.Н. Федотов, Ю.С. Шабаров // Ж. орг. хим. -1989. -Т. 25, № 7. -С. 1396-1406.
304. Cressier, D. Synthesis, antioxidant properties and radio protective effects of new benzothiazoles and thiadiazoles / D. Cressier, C. Prouillac, P. Hernandez, C. Amourette, M. Diserbo, C. Lion, G. Rima // Bioorganic & Medicinal Chemistry. -2009. –No. 17(14). -P. 5275–5284.
305. Seyed Jamal. Chemoselective Reduction of Nitro and Nitrile Compounds with Magnetic Carbon Nanotubes-Supported Pt(II) Catalyst under Mild Conditions. / Seyed Jamal Tabatabaei Rezaei, Hossein Khorramabadi, Ali Hesami, Ali Ramazani, Vahid Amani, and Roya Ahmadi. //Industrial & Engineering Chemistry Research 2017, 56 (43) , 12256-12266.
306. Терентьева С .А., Образование макроцикла при взаимодействии №(Р-гидрокс пропил)-о-амин фенола с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты./ С .А. Терентьева, М.А. Пудовик, О.Н. Катаева, Л.А. Литвинов // Журн. Общ. Хим.-2000.-Т.70.-С. 556.
307. Coll, M. Highly Versatile Pd–Thioether–Phosphite Catalytic Systems for Asymmetric Allylic Alkylation, Animation, and Etherification Reactions / M.

- Coll, O. Pàmies, M. Diéguez // *Organic Letters* – 2014. – V. 16. – I. 7. – P. 1892–1895.
308. Ganton, M.D. Magnesium iodide promoted reactions of nitrones with cyclopropanes: A synthesis of tetrahydro-1,2-oxazines / M.D. Ganton, M.A. Kerr // *Journal of Organic Chemistry* – 2004. – V. 69. – I. 24. – P. 8554–8557
309. Mochalov, S.S. Transformations of para-substituted benzylcyclopropanes, allylbenzenes, and diphenylmethanes under nitration with nitric acid in acetic anhydride / S.S. Mochalov, R.A. Gazzaeva, A.N. Fedotov, B.P. Archegov, E.V. Trofimova, Y.S. Shabarov, N.S. Zefirov // в журнале *Russian Journal of Organic Chemistry*, издательство Malik Nauka Interperiodica Publishing (Russian Federation), -2005 –Т.41, №3, -С. 406-416
310. De Simone, F. Formal Homo-Nazarov and Other Cyclization Reactions of Activated Cyclopropanes / F. De Simone, T. Saget, F. Benfatti, S. Almeida, J. Waser // *Chem. Eur. J.* - 2011. - vol. 17. - p. 14527-14538.
311. De Simone, F. Catalytic Formal Homo-Nazarov Cyclization / F. De Simone, J. Andres, R. Torosantucci, J. Waser // *Org. Lett.* - 2009. - vol. 11. - P. 1023-1026.
312. Sleeper, P.D. Electrophilic and nucleophiles substitutions of allelic mercyrials. / P.D. Sleeper, S. Weinstein, W.G. Young // *J. Am. Chem. Soc.*- 1963. –Vol.85, №12. –P.1890-1891.
313. Hu, Guo-Qiang. Phase transfer catalyzed synthesis and bioactivity of s-triazolo[3,4-b]thiadiazoles / Hu, Guo-Qiang; Zhang, Zhong-Quan; Xu, Qi-Tai; Huang, Wen-Long; Wang, Hai // *Huaxue Xuebao.*-2004.-N. 62(2). -P. 204-207.
314. Mohan, Jag. Condensed bridgehead nitrogen heterocyclic systems. Facile synthesis and antimicrobial activity of imidazo[2,1-b]-1,3,4-thiadiazoles. Department of Chemistry, M.D. University, Rohtak, India / Mohan, Jag; Kumar, Ashok // *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry.* -2003. –No. 13(2). –P. 101-104.
315. Gulov, T.E. Anion tropic Rearrangements of 3-Bromo-1-(2-nitrophenyl)propan-1-ols and Their Esters in Fluor sulfonic Acid / S. G. Bandaev, T. Y.

- Gulov, D. S. Murodov // в журнале *Russian Journal of Organic Chemistry*
Published: 06 December 2021 Volume 57, pages 1656–1661
316. Porshamsian, K. A simple and efficient synthesis of some novel thiazolidine-4-one derivatives / N. Porshamsian, K. Montazeri, Rad-Moghadam, S. Ali-Asgari. // *J. Heterocycl. Chem.* 2010. -V. 47. No 9. -P. 1439-1442.
317. Гулов, Т.Ё. Тарзи ҳосил кардани 3-винилбенз[с]изоксазолҳо. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Патенти ҚТ, ТҶ № 386. 2010.
318. Гулов, Т.Ё. Тарзи ҳосил кардани транс-1,2-Бис-(бенз[с]изоксазолил-3) сиклобутанҳо. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Патенти ҚТ, ТҶ № 385. 2010.
319. Yamazaki, S. Lewis acid-promoted reactions of Ethenetricarboxylate with γ -CF₃- substituted property alcohols / S. Yamazaki, Y. Yamamoto, Y. Mikata // *Tetrahedron* – 2009. – V. 65. – I. 10. – P. 1988–1994.
320. Mamardashvili, G. M. Compellation of calix4.arene-bis-[(porphyrinato)zinc(II)] with bidentate nitrogen containing ligands: / G. M. Mamardashvili, O. M. Kulikova // IV-th Intern. Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology". 2008, Tuapse, Abstr. conf. P.91.
321. Zhang, W. The Retro-Claisen Rearrangement of 2-Vinylcyclopropylcarbonyl Substrates and the Question of its Synthetic Potential / W. Zhang, B. Nay // *Eur. J. Org. Chem.* - 2020. - p. 35173525.
322. Piotrowski, M. L. Tandem Cyclopropanation Vinylogous Cloke-Wilson Rearrangement for the Synthesis of Heterocyclic Scaffolds / M. L. Piotrowski, M. A. Kerr // *Org. Lett.* - 2018. - vol. 20. - p. 7624-7627.
323. Trots, B. M. Palladium-catalyzed Diastereo- and enantioselective formal [3+2]-cycloaddition of substituted Vinylcyclopropanes / B. M. Trots, P. J. Morris, S. J. Sprague // *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. - V. 134. - I. 42. - P. 17823-17831
324. Yang, G. c/s-2,3-Disubstituted cyclopropanes 1,1-diesters in [3+2]-annulations with aldehydes: highly diastereoselective construction of densely

- substituted tetrahydrofurans / G. Yang, Y. Sun, Y. Shen, Z. Chai, S. Zhou, J. Chu, J. Chai // *J. Org. Chem.* - 2013. - V. 78. - I. 11. - P. 5393-5400.
325. Dieskau, A.P. Fe-catalyzed allylic C-C-bond activation: Vinylcyclopropanes as versatile α, β, γ -synthons in traceless allylic substitutions and [3 + 2]-cycloaddition / A.P. Dieskau, M.S. Holzwarth, B. Plietker // *Journal of the American Chemical Society* – 2012. – V. 134. – I. 11. – P. 5048–5051.
326. Гулов, Т.Ё. Транс-1,2-бис(1,3-дигидро-2H-1,4-бензодиазепин-2-он-5-ил)циклобутан – новый димер бензодиазепинона с цикло бутановой связкой / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, издательство Издательский дом МГУ (Москва). -2015. -Том 56. -№ 1. -С. 41-43. Gulov, T.I. et al. trans-1,2-Bis(1,3-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one-5-yl)cyclobutane: a new dimer of benzodiazepinone with a cyclobutane linker./ S.G. Bandaev, T.I. Gulov, A.N. Fedotov, S.S. Mochalov // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 70, 40–42 (2015).
327. Trots, B.M. Palladium-catalyzed Diastereo- and enantioselective synthesis of substituted cyclopentanes through a dynamic kinetic asymmetric formal [3+2]-cycloaddition of vinyl cyclopropanes and alkylidene azlactones / B.M. Trots, P.J. Morris // *Angewandte Chemie - International Edition* – 2011. – V. 50. – I. 27. – P. 6167–6170.
328. Yuan, Z. Bifunctional Organo/Metal Cooperatively Catalyzed [3 + 2] Annulation of para-Quinone Met hides with Vinylcyclopropanes: Approach to Spiro[4.5]deca-6,9-diene-8- ones / Z. Yuan, W. Wei, A. Lin, H. Yao // *Organic Letters* – 2016. – V. 18. – I. 14. – P. 3370–3373.
329. Halskov, K.S. Asymmetric [3+2] Cycloaddition of Vinylcyclopropanes and α, β Unsaturated Aldehydes by Synergistic Palladium and Organ catalysis / K.S. Halskov, L. Næsborg, F. Tur, K.A. Jorgensen // *Organic Letters* – 2016. – V. 18. – I. 9. – P. 2220– 2223.
330. Varshnaya, R.K. Construction of Isoxazolines through Formal [3+2] Cycloaddition Reactions of in situ Generated Nitrosocarbonyls with Donor–

- Acceptor Cyclopropanes: Synthesis of α -Amino γ -Butyrolactones / R.K. Varshnaya, P. Banerjee // *European Journal of Organic Chemistry* – 2016. – V. 2016. – I. 23. – P. 4059–4066.
331. Zhang, J. Cascade One-Pot Synthesis of Indamine-Fused Cyclopentanes from the Reaction of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Ensnarls via a Sequential Hydrolysis/Knoevenagel Condensation/[3+2] Cycloaddition / J. Zhang, H. Jiang, S. Zhu // *Advanced Synthesis and Catalysis* – 2017. – V. 359. – I. 17. – P. 2924–2930.
332. Lebold, T.P. The Nicholas-type activation of cyclopropanes toward reactions with nitrones in the homo-[3+2]-dipolar cycloaddition / T.P. Lebold, C.A. Carson, M.A. Kerr // *Synlett* – 2006.. – I. 3. – P. 364–368.
333. Терентьева, С.А., Образование макроцикла при взаимодействии №(Р-гидрокс пропил)-о-амин фенола с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты./ С.А. Терентьева, М.А. Пудовик, О.Н. Катаева, Л.А. Литвинов // *Журн. Общ. Хим.*-2000.-Т.70.-С. 556.
334. Miyake, Y. Ruthenium-triggered ring opening of ethynylcyclopropanes: [3+2] cycloaddition with aldehydes and aldimines involving metal allenylidene intermediates / Y. Miyake, S. Endo, T. Moriyama, K. Sakata, Y. Nishibayashi // *Angewandte Chemie - International Edition* – 2013. – V. 52. – I. 6. – P. 1758–1762.
335. Kanno, E. [5+2] Cycloaddition reaction of 2-vinylaziridines and sulfonyl isocyanates. Synthesis of seven-membered cyclic ureas / E. Kanno, K. Yamanoi, S. Koya, I. Azumaya, H. Masu, R. Yamasaki, S. Saito // *J. Org. Chem.*-2012. -Vol. 77. -P. 2142–2148.
336. Moragas, T. Sigma tropic Rearrangement of Vinyl Aziridines: Expedient Synthesis of Cyclic Sulfoximines from Chiral Sulfoximines / T. Moragas, R. M. Liffey, D. Regentová, J.-P. S. Ward, J. Dutton, W. Lewis, I. Churcher, L. Walton, J. A. Souto, R. A. Stockman // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – Vol. 55. – P. 10047–10051.

337. Гулов, Т.Ё. Аддукты сольвомеркурирования 2-нитрофенилциклопропанов в синтезе 1,2-бисгетероциклилциклобутанов. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Таджикиское отделение международной Академии наук высшей школы -Душанбе 2009, № 2. -С.64-67
338. Verma, K. Lewis Acid Catalyzed Formal [3+2] Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes and 1-Azadienes: Synthesis of Imine Functionalized Cyclopentanes and Pyrrolidines Derivatives / K. Verma, P. Banerjee // *Advanced Synthesis and Catalysis* – 2017. – V. 359. – I. 21. – P. 3848–3854.
339. Гулов, Т.Ё. О механизме фотохимического превращения 3-винилбенз[с]-изоксазолов в 1,2-бисгетеросиклилциклобутаны / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов, С. Мочалов, А. Касирова //Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2010, № 1. - С.73-76
340. Zhang, J. Lewis acid catalyzed intermolecular [3 + 2] cross cycloaddition of cobalt-alkynylcyclopropane 1,1-diesters with carbonyls for construction of medium-sized and polycyclic skeletons / J. Zhang, S. Xing, J. Ren, S. Jiang, Z. Wang // *Organic Letters* -2015. -V. 17. -I. 2. -P. 218–221.
341. Мочалов, С.С. Необычно легкая реакция [2+2] циклоприсоединение 3-винилбенз[с]изоксазола /С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев, М.В. Григорян, А.Н. Чехлов, Ю.С. Шабаров, Н.С. Зефирова // Докл. РАН, -1992, № 4, -С. 423-431
342. Jalhan, S. Synthesis, biological activities and chemistry of thiadiazoles derivatives and Schiff bases / S. Jalhan, A. Jindal, A. Gupta // *Asian J. Pharm. Clin. Res.* -2012. -V. 5. -Issue 3. -P. 199-200.
343. Pieroni, M. Further insights into the SAR of α -substituted cyclopropylamine derivatives as inhibitors of histone demethylase KDM1A / M. Pieroni, G. Annunziato, E. Azzali, P. Dessanti, C. Mercurio, G. Meroni, P. Trifiro, P. Vianello, M. Villa, C. Beaton, M. Varasi, G. Constantine // *Eur. J. Med. Chem.* - 2015. - vol. 92. - p. 377-386.

344. Pevarello, P. 3-Aminopyrazole Inhibitors of CDK₂. Cyclin A as Antitumor Agents. 2. Lead Optimization / P. Pevarello, M. G. Brascan, P. Orsini, G. Traquandi, A. Longo, M. Nesi, F. Orzi, C. Piutti, P. Sansonna, M. Varasi, A. Cameron, A. Vulpetti, F. Roletto, R. Alzani, M. Ciomei, C. Albanese, W. Pastori, A. Marsiglio, E. Pesenti, F. Fiorentini, J. R. Bischoff, C. Mercurio // *J. Med. Chem.* - 2005. - vol. 48. - p. 2944-2956.
345. Ming-wu Ding. New Faciones via aza-Wittig Reaction / Ming-wu Ding, Bo-Qiao Fu. Lin Cheng // *Synthesis Journal of Synthetic Organic Chemistry.* - 2004. -P. 1069-1070.
346. Anshu Jakhar. Synthesis and antibacterial properties of some novel 2-substituted-6-(4-metyl-6-substitutedcinnoline-3-yl)imidazo[2,1-b][1,3,4]-thiadiazoles / Anshu Jakhar, J K Makrandi. // *Indian J. of Chemistry.* – 2010. - V. 49B. -P. 1547-1551.
347. Cheng, Q.-Q. Lewis acid/rhodium-catalyzed formal [3+3]-cycloaddition of enoldiazoacetates with donor-acceptor cyclopropanes / Q.-Q. Cheng, Y. Qian, P. Y. Zavalij, M. P. Doyle // *Org. Lett.* - 2015. - V. 17. - I. 14. - P. 3568-3571.
348. Pandey, A. K. Lewis-acid-catalysed tandem Meinwald rearrangement intermolecular [3+2]-cycloaddition of epoxides with donor-acceptor cyclopropanes: synthesis of functionalized tetrahydrofurans / A. K. Pandey, A. Ghosh, P. Banerjee // *Eur. J. Org. Chem.* - 2015. - I. 11. - P. 2517-2523.
349. Ghorai, M. K. An efficient synthetic route to carbocyclic enamionitriles via Lewis acid catalysed domino-ring-opening-cyclisation (DROC) of donor-acceptor cyclopropanes with malononitrile / M. K. Ghorai, R. Talukdar, D. P. Tiwari // *Chem. Commun.* - 2013. - V. 49. - I. 74. - P. 8205-8207.
350. Гулов, Т.Ё. Необычно лёгкая реакции дегидрогалогенирования 3-(β-галогенэтилбенз[с]изоксазолов /С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Т.Ё. Гулов // Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 1997, -Том XL, №11-12. -С. 32-35

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ

В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах,

рекомендованных ВАК при Президента Республики Таджикистан

[1-А]. Гулов, Т.Ё. Стереохимия раскрытия циклопропанового кольца солями ртути в 1-алкил-2-арилциклопропанах /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Вестник педагогического университета –Душанбе 1995, №3-4. -С. 18-23

[2-А]. Гулов, Т.Ё. β-замещение орто-нитрозопропиофеноны в синтезе бенз[с]изоксазолов. / С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Ю. Эшназаров, Т.Ё. Гулов //Доклады академии наук Республики Таджикистан. -Душанбе 1995. Том XXXVIII, №3, -С. 25-30

[3-А]. Гулов, Т.Ё. Необычно лёгкая реакции дегидрогалогенирования 3-(β-галоген этил)бенз[с] изоксазолов / С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Т.Ё. Гулов // Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 1997, -Том XL, №11-12. -С. 32-35

[4-А]. Гулов, Т.Ё. Циклические ионы из 1-(2-нитрофенил)-2-метил-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета -Душанбе 1998, №3. -С. 96-102

[5-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-(2 Нитрофенил)-2-Метилциклопропанов /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов // Вестник педагогического университета –Душанбе 2000, №3. -С. 33-38

[6-А]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил -2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов / С.Г. Бандаев, Т. Ё. Гулов //Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 2001. -Том XLIV, № 11-12. -С.50-58

[7-А]. Гулов, Т.Ё. Механизм и стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурирования арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни –Душанбе 2010, №2/36. - С. 52-62

- [8-А]. Гулов, Т.Ё. Превращения 2,2-дигалоген-1-бензилциклопропанов под действием меркурацетата / Т. Гулов, А. Баркан, С. Мочалов, С. Бандаев // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни –Душанбе 2011, № 2.- С.36-42
- [9-А]. Гулов, Т.Ё. Кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропанов / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев // Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 2011, -Том 54, №11. -С.7-14
- [10-А]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования / Т.Е. Гулов, А.И. Баркан, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Вестник Таджикского национального Университета. –Душанбе 2011, №4 (68). -С.18-22
- [11-А]. Гулов, Т.Ё. Превращения 2,4-дигалоген-1-бензилциклопропанов под действием меркурацетата. / Т.Е. Гулов, А.И. Баркан, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни –Душанбе 2011, № 4. -С. 56-62
- [12-А]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции сольвомеркурирования /Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов // Вестник Московского государственного университета. -Сер.2 хим. -2012. -Т 53. -№ 3. -С. 181-186 Gulov T.E. Benzylcyclopropanes in solvomercuration reaction /E.V. Trofimova, T.E. Gulov, A.N. Fedotov, S.G. Bandaev, S.S. Mochalov //в журнале *Moscow University Chemistry Bulletin*, издательство *Allerton Press Inc. (United States)*, -Том 67. -№ 3. -С. 122-126.
- [13-А]. Гулов, Т.Ё. Синтез и кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлизированные ионы 3, 4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния. / А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Н.С. Зефирова // Журнал органической химии, издательство Наука (СПб.). -2013, -Том 49. -№ 10. -С. 1554-1562. **Gulov T.E.** Synthesis and Acid-Catalyzed

Transformations of Mercurial Solvent Adducts of 2-Nitrobenzylcyclopropane. First Stable Metalated 3,4-dihydro-N-Oxo-2,1-benzoxazinium Ions /A.N. Fedotov, E.V. Trofimova, T.E. Gulov, S.G. Bandaev, S.S.Mochalov, N.S. Zefirov // в журнале *Russian Journal of Organic Chemistry*, издательство *Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation)*, Том 49, № 10, с. 1534-1541.

[14-A]. Гулов, Т.Ё. Транс-1,2-бис(1,3-дигидро-2Н-1,4-бензодиазепин-2-он-5-ил)цикло-бутан – новый димер бензодиазепинона с цикло бутановой связкой / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия, издательство Издательский дом МГУ (Москва). -2015. -Том 56. -№ 1. -С. 41-43. **Gulov, T.I.** et al. trans-1,2-Bis(1,3-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one-5-yl)cyclobutane: a new dimer of benzodiazepinone with a cyclobutane linker./ S.G. Bandaev, T.I. Gulov, A.N. Fedotov, S.S. Mochalov //Moscow Univ. Chem. Bull. 70, 40–42 (2015).

[15-A]. Гулов, Т.Ё. 1-Метил-2-(о-нитрофенил)циклопропаны в реакции меркурирования / Т.Е. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник Таджикского национального Университета. –Душанбе 2016, № 1/4(216). - С.175-180, ISSN 2413-452X

[16-A]. Гулов, Т.Ё. Новое о механизме меркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни –Душанбе 2018, № 1 (1).- С.129-133, ISSN2707-9996

[17-A]. Гулов, Т.Ё. Бромдемеркурирование меркур сольвоаддуктов 1-метил-2-(2-нитро-фенил)циклопропанов /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // Вестник Таджикского национального Университета, серия естественных наук –Душанбе 2019, №2, -С. 224-230, ISSN 2413-452X

[18-A]. Гулов, Т.Ё. Бромпропанола из меркур сольвоаддуктов орто-нитрофенилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте / Т.Ё. Гулов, Ш.А. Фозилова, С.Г. Бандаев, Х.Ю. Курбонова // Вестник

педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни –Душанбе 2019, № 2.- С. 153-159

[19-A]. Гулов, Т.Ё. Меркурированные 7-нитро-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана и превращение продуктов реакции во фторсульфоновой кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни –Душанбе 2021, №1. - С. 224-230

[20-A]. Гулов, Т.Ё. Аниотропные превращения 1-(2- нитрофенил)-3-бром-пропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, Д. С. Муродов // Журнал органической химии -2021, №10. -С.1474-1481. doi 10.31857/ S0514749221100141. **Gulov T.E.** Anionotropic Rearrangements of 3-Bromo-1-(2-nitrophenyl)propan-1-ols and Their Esters in Fluor sulfonic Acid / S. G. Bandaev, T. Y. Gulov, D. S. Murodov // в журнале *Russian Journal of Organic Chemistry* Published: 06 December 2021 Volume 57, pages 1656–1661

[21-A]. Гулов, Т.Ё. Меркур сольвоаддукты из 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, Д.С. Муродов, Д. Н. Кабиров //Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2023. –Том 66. -Вып. 6. -С. 13-22.

[22-A]. Гулов, Т.Ё. Гузаришњои химиявии хоси протонњои алифатї ^1H ва лағзишњои химиявии хоси атомњои ^{13}C -и занљири алифатии N-оксо-3-алилбенз[2,1]фторсулфонатњои изоксазолини металлонидашуда ва металлониданашуда дар муњити кислотаи фторсулфонат / Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни. –Душанбе 2023, №2. - С. 72-79

[23-A]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амин-6-циклопропил-метил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной кислоте / Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского

государственного педагогического университета имени Садриддин Айни – Душанбе 2023, №2. - С. 80-87

[24-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование нитробензилциклопропанов. / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев //Вестник педагогического университета серия естественных наук –Душанбе-2024, №2- 3(22-23), -С.60-65

[25-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование п-алкилзамещенных бензилциклопропанов / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Х. Алишер //Вестник Дангаринского государственного университета. Серия естественных наук – Дангара-2024, № 1 (27), -С. 121-128

В других журналах

[26-А]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур 1-формилоксипропанов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов, Х.Ю. Курбонова // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. -Душанбе 2005, № 1. -С.18-24

[27-А]. Гулов, Т.Ё. Аддукты сольвомеркурирования 2-нитрофенилциклопропанов в син-тезе 1,2-бисгетероциклилциклобутанов. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы -Душанбе 2009, № 2. -С.64-67

[28-А]. Гулов, Т.Ё. О механизме фотохимического превращения 3-винилбенз[с]-изоксазолов в 1,2-бисгетеросиклилциклобутаны / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов, С. Мочалов, А. Касирова //Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2010, № 1. -С.73-76

[29-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирования 1-метил-2-(о-нитрофенил)циклопропанов ацетатом ртути в муравьиной кислоте./Т.Е. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев// Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2019, № 1. -С. 31-39

[30-А]. Гулов, Т.Ё. Аниотропные превращение в ряду фторсульфонатов N –оксо-3-((2-бромэтил)-[2,1]-бензизоксазолиния./Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Ш.

Фозилова // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2020, №1.- С.157-161

Патенты

[31-А]. Гулов, Т.Ё. Тарзи ӯосил кардани транс-1,2-Бис-(бенз[с]изоксазолил-3)сиклобутаньо. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Патенти ЪТ, ТЈ № 385. 2010.

[32-А]. Гулов, Т.Ё. Тарзи ӯосил кардани 3-винилбенз[с]изоксазольо. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Патенти ЪТ, ТЈ № 386. 2010.

Статьи в материалах конференции

[33-А]. Гулов, Т.Ё. Установление конфигурации фенилциклопропанов на основании их физических констант. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы научно-практической конференции по «Теплофизическим свойствам жидкостей и газов». –Душанбе 1993. -С. 26-28

[34-А]. Гулов, Т.Ё. Установление конфигурации 1,2-дизамещённых циклопропанов методом ЯМР. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник статей посвященной «70-летию города Душанбе». -Душанбе 1994. -С. 54-59

[35-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-алкил-2-арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник статей посвященной «70-летию города Душанбе». -Душанбе 1994. -С. 60-65

[36-А]. Гулов, Т.Ё. Синтез β-галоген-2-нитропропиленофенов. /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев // Материалы международных конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». –Душанбе 1996. -С. 96

[37-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-метил-2-(орто-нитрофенил)циклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научной конференции посвящённой «5-ой годовщине независимости Республики Таджикистан». –Душанбе 1996. -С.21-24

[38-А]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 2-метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур 1-формилоксипропанов/С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы международная конференция «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». –Душанбе 2006. -С.77-79

- [39-A]. Гулов, Т.Ё. Механизм и стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурировании арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской конференции «Новые теоритические исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». –Душанбе 2010 -С. 13-25
- [40-A]. Гулов, Т.Ё. Кислотно-катализируемые превращения меркурисольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропанов. /Т.Ё. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Материалы международной конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» -Душанбе 2011. -С. 48-53.
- [41-A]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов./Т.Ё. Гулов, С. Бандаев //Материалы международную конференцию «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения». -Душанбе 2012. -С.48-53
- [42-A]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». -Душанбе, -Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. –Душанбе 2011. - С. 101-103.
- [43-A]. Gulov, T.Yo. Heterocyclic Ions from 2-Methyl-1-(2- Nitrophenyl)-3-chloromercurio-1- formiloxypromanes /Gulov, T.Yo, Bahdaev C.G. //2nd International Conference on Chmistri and Application -Doha – Qatar. -2003. December 6-9.
- [44-A]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 6-(параметоксибензоил) амино-7-циклопропил-1,4-бензодиоксана. /Т.Ё.Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». –Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими 2011. –Душанбе - С.104-105.

- [45-A]. **Гулов, Т.Ё.** Присоединение солей ртути по двойной связи и возможности использования этой реакции в органическом синтезе / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научной конференции на тему «Химия, технология и экология воды». Душанбе 2013, -С. 125-130
- [46-A]. **Gulov T.Y.** Mercuration of 1-alcyl-2-arylcyclopropanes. / T. Gylov, S. Bandaev, C. Mochalov //European Conference on innovations in Technical and Natural Sciences -Avstria, -Vienna 2014. -P. 199-204
- [47-A]. **Гулов, Т.Ё.** Сольвомеркурирования бензилциклопропанов. / Т.Ё. Гулов, Е.В. Трофимова, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской конференции «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан». -Душанбе 2015. -С. 111-114
- [48-A]. **Гулов, Т.Ё.** 1-метил-2-(о-нитрофенил) циклопропан в реакции меркурирования / Т.Ё. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Научная конференция, посвященная «70-летию проф. Юсупов З.Ю». -Вестник Таджикского национального Университета -2017. -С. 175-181
- [49-A]. **Гулов, Т.Ё.** Новое о механизме меркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)цикло-пропанов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. **Гулов** //Сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» –Душанбе. -2018. -С. 229
- [50-A]. **Гулов, Т.Ё.** Синтез β-галоген-2-нитропропиофенонов. Бандаев С., Гулов Т.Ё. //Маводҳои конференсияи лумбуриявӣ «Таъќикӣ таълими тафриќа» Душанбе 2019. С.146-147
- [51-A]. **Гулов, Т.Ё.** Меркур сольвоаддукты орто-нитрофенилциклопропанов в реакции бромдемеркурирования /Т.Ё., Гулов, Бандаев С.Г. // Материалы республиканской конференции Исследования дифференцированного образования -Душанбе -2019. -С.148-150
- [52-A]. **Гулов, Т.Ё.** Бромдемеркурирование меркур сольвоаддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Д.С. Муродов

//Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Применение инновационных технологии в преподавании естественных дисциплин средне общеобразовательных школах и высших учебных заведениях» -Душанбе -2019. -С.130-134

[53-А]. Гулов, Т.Ё. Получение бромпропанолов из меркурсолювоаддуктов орто-нитро-фенилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев, Ш.А. Фозилова // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан» -Душанбе -2020. –С. 45-48

[54-А]. Гулов, Т.Ё. Взаимодействии 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с FSO_3H / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы металлургической промышленности». Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. -Душанбе 2021. –С. 145-149

[55-А]. Гулов, Т.Ё. Сольвоаддукты ртути, полученные из 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропана, и их превращения в среде фторсульфоокислоты / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». -Душанбе -2023. -С. 227-234.

[56-А]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амин-6-циклопропил-метил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной кислоте./Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». Душанбе 2023. -С. 277-284

[57-А]. Гулов, Т.Ё. Специфические химические переходы алифатических протонов ^1H и специфические химические сдвиги атомов ^{13}C алифатической цепи N-оксо-3-алкилбенз [2,1] металлизированных и неметаллизированных фторсульфонатов изоксазолина в среде фторсульфоновой кислоты. / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы международной научно-теоретической

конференции по теме «Развитие химической науки, технологии и экологии»
Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. –
Душанбе. -2023. -С. 28-33

[58-А]. Гулов, Т.Ё. О-нитрозамещенные циклопропилметил-1,4-бензодиоксан в реакции меркурирование / Т.Ё. Гулов //Материалов международной научно- практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» Таджикский национальный Университет. –Душанбе -2023. – С. 316-319.

[59-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование бензилциклопропанов / Т.Ё. Гулов //Материалы международной научно-практической конференции по теме «Актуальные проблемы точных наук при подготовке высококвалифицированных специалистов в области образования, науки и техники». Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. -Душанбе-2023. –С. 141-143

[60-А]. Гулов, Т.Ё. Взаимодействие 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана с ацетатом ртути в среде муравьиной кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы международной научно-практической конференции на тему «Роль химии и химической промышленности в индустриализации Таджикистана» Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. -Душанбе 2024. –С. 251-257