

МЕРКУРСОЛЬВОАДДУКТЫ 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

Сироджидин Гадоевич Бандаев, Тоир Ерович Гулов, Диловар Сайфуллоевич Муродов

Кафедра органической и биологической химии, Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, пр-т Рудаки, 121, Душанбе, Республика Таджикистан, 734003

E-mail: s.bandaev@mail.ru, gulov1964@bk.ru, ojiz@mail.ru

Джовидон Нурмахмадович Кабиров (ORCID 0000-0002-6756-4906)*

Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: kabirov_dn@isuct.ru*

Реакцией сопряженного присоединения ацетата ртути (II) в муравьиной кислоте из соответствующих 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов получены 1-формилокси-1-(2-нитрофенил)-2-метил-3-хлормеркурпропаны и изучены их превращения во фторсульфоновою кислоте. При взаимодействии этих аддуктов с FSO₃H на кинетически контролируемой стадии в преобладающем количестве образуются фторсульфонаты хлормеркурзамещенных ионов N-оксо-бенз[2,1]изоксазолиния. По мере выдерживания этих ионов в FSO₃H при 20 °С происходит их протодемеркурирование, сопровождающееся образованием фторсульфонатов неметаллированных циклических ионов. Полное превращение фторсульфонатов металлизированных ионов в неметаллированные осуществляется за 84 ч с момента растворения меркурсолювоаддуктов во фторсульфоновою кислоте. В процессе изучения возможностей синтетического использования 3-хлормеркурзамещенных орто-нитрозоацилбензолов было установлено, что указанные соединения могут легко трансформироваться в неизвестные ранее классы соединений – 3-винилбенз[с]изоксазолы, которые оказались весьма перспективными синтонами. Например, они были использованы в синтезе таких труднодоступных гетероциклических соединений как: димера 1,4-бензодиазепин-2-онов, в которых бензодиазепиноновые циклы связаны через атомы C5, а линкером является циклобутановое кольцо. Принимая во внимание тот факт, что превращение меркурсолювоаддуктов в соответствующие 3-хлормеркурзамещенные орто-нитрозоацилбензолы должно протекать через циклические ионы типа N-оксо-3-(1-хлормеркурпропан-2-ил-бенз[2,1]изоксазолиний фтор-сульфонат и 6-бром-N-оксо-3-(1-хлормеркурпропан-2-ил)-бенз[2,1]изоксазолиний фторсульфонат, были предприняты определенные усилия для получения доказательства их образования из меркурсолювоаддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропана и 1-метил-2-(4-бром-2-нитрофенил)-циклопропана во фторсульфоновою кислоте. Следовательно, 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 неметаллированные аналоги вследствие протодемеркурирования имеет важное значение как с практической, так и теоретической точки зрения.

Ключевые слова: меркурсолювоаддукты 1-метил-2-(2-нитрофенил) циклопропаны, меркурированные ионы N-оксо-бенз[2,1]изоксазолиния, протодемеркурирование, фторсульфонаты N-оксо-бенз[2,1]изоксазолиния, 3,4-дигидро-N-оксо-бенз[2,1]оксазиния и N-оксо-бенз[2,1] оксазепиния

Для цитирования:

Бандаев С.Г., Гулов Т.Е., Муродов Д.С., Кабиров Д.Н. Меркурсолювоаддукты из 1-метил-2-(2-нитрофенил) циклопропанов и их превращения во фторсульфоновою кислоте. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 13–22. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6761.

For citation:

Bandaev S.G., Gulov T.Y., Murodov D.S., Kabirov D.N. Mercursolvoadducts from 1-methyl-2-(2-nitrophenyl) cyclopropane and their transformations in fluorosulfonic acid. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 13–22. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6761.

MERCURSOLVOADDUCTS FROM 1-METHYL-2-(2-NITROPHENYL) CYCLOPROPANE AND THEIR TRANSFORMATIONS IN FLUOROSULFONIC ACID

S.G. Bandaev, T.Y. Gulov, D.S. Murodov, D.N. Kabirov

Sirodjiddin G. Bandayev, Toir Yo. Gulov, Dilovar S. Murodov

Department of Organic and Biological Chemistry, Tajik State Pedagogical University named after S. Aini, Rudaki ave., 121, Dushanbe, 734003, Republic of Tajikistan

E-mail: s.bandaev@mail.ru, gulov1964@bk.ru, ojiz@mail.ru

Dzhovidon N. Kabirov (ORCID 0000-0002-6756-4906)*

Laboratory for Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Processing Hydrocarbon Raw Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: kabirov_dn@isuct.ru*

The conjugated addition reaction of mercury (II) acetate in formic acid from the corresponding 1-methyl-2-(2-nitrophenyl)cyclopropanes was used to obtain 1-formyloxy-1-(2-nitrophenyl)-2-methyl-3-chloromercurpropanes and their transformations into fluorosulfonic acid. The interaction of these adducts with FSO₃H at a kinetically controlled stage gives predominantly fluorosulfonates of chloromercuric substituted N-oxo-benz[2,1]isoxazolinium ions. As these ions are kept in FSO₃H at 20 °C, their protodemercuration occurs, accompanied by the formation of fluorosulfonates of nonmetallated cyclic ions. The complete conversion of fluorosulfonates of metallated ions into non-metallated ions occurs within 84 h from the moment of dissolution of the mercuric solvent adducts in fluorosulfonic acid. In the process of studying the possibilities of synthetic use of 3-chloromercuric-substituted ortho-nitrosoacylbenzenes, it was found that these compounds can easily transform into a previously unknown class of compounds - 3-vinylbenz[c]isoxazoles, which turned out to be very promising synthons. For example, they were used in the synthesis of such hard-to-reach heterocyclic compounds as 1,4-benzodiazepin-2-one dimers, in which benzodiazepinone rings are linked through C5 atoms, and the linker is a cyclobutane ring. Taking into account the fact that the transformation of mercursol water adducts into the corresponding 3-chloromercuric substituted ortho-nitrosoacylbenzenes must proceed through cyclic ions of the benzo[2,1]isoxazolinium type, certain efforts were made to obtain evidence for their formation from 1-methyl-2-mercursol water adducts of (2-nitrophenyl)cyclopropane and 1-methyl-2-(4-bromo-2-nitrophenyl)-cyclopropane in fluorosulfonic acid. Therefore, obtaining new data on the possibilities of the formation of metallated cyclic ions from mercursolvo adducts and on their stability in solutions of strong acids, on the possibilities of isomeric transformations of these ions, as well as their transformation into non-metallated analogs due to protodemercuration, is important both from a practical and theoretical point of view.

Key words: mercursolvoadducts of 1-methyl-2-(2-nitrophenyl)cyclopropane, mercuration of N-oxo-benz[2,1]isoxazolinium ions, protodemercuration, N-oxo-benz[2,1]isoxazolinium fluorosulfonates, 3,4-dihydro-N-oxo-benz[2,1]oxazinium and N-oxo-benz[2,1]oxazepinium

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что производные арилциклопропанов [1-2] с успехом используются в синтезе труднодоступных полифункционализированных [3-5] и гетероциклических соединений [6-9]. Например,

было показано, что при взаимодействии ацетата ртути с орто-нитрофенилциклопропанами в гидроксилсодержащих растворителях образуются 1-формилокси-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропаны, которые под действием концентрированной серной кислоты с высоким выходом превращаются

в 3-хлормеркурзамещенные *орто*-нитрозоацилбензолы, получить которые иным путем практически невозможно [1, 2, 24].

В процессе изучения возможностей синтетического использования *орто*-нитрозоацилбензолов было установлено [10-12], что указанные соединения могут легко трансформироваться в неизвестные ранее классы соединений, которые оказались весьма перспективными синтонами. Например, они были использованы в синтезе таких труднодоступных гетероциклических соединений как: изоксазолов [13-17], бензоксазинов [18] и димера 1,4-бенздиазепин-2-онов, в которых бензодиазепиновые циклы связаны через атомы C₅, а линкером является циклобутановое кольцо [19].

Было установлено, что превращения меркурсульфоаддуктов в соответствующие *орто*-нитрозоацилбензолы протекают через циклические ионы типа *N*-оксо-3-(α -хлормеркурметил)этилбенз[2,1]изоксазолиния [1, 9].

МЕТОДИКА СИНТЕЗА

Спектры ¹H и ¹³C ЯМР регистрировали на спектрометре "Varian VXR-400" (400,13 и 100,61 МГц, соответственно) в DMSO-(для нейтральных соединений 1a,b-3a,b) и в FSO₃H (для растворов циклических ионов 4a,b-10a,b) внешние стандарты – TMS, CDCl₃. ИК спектры записывали на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Для хроматографирования использовали водную кремневую кислоту, элюент – CCl₄. Чистоту продуктов реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol, элюенты – CHCl₃ или CCl₄. Элементный анализ выполняли на рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-30 (Carl Zeiss, Германия). Температуру плавления измеряли в открытом капилляре на приборе SMP-10.

Внутримолекулярные превращения соединений (2a,b) во фторсульфоновой кислоте (стандартная методика). Приготовление растворов фторсульфонатов осуществлялось по методике [1]: к 2 мл фторсульфоновой кислоты, охлажденной до -15 °С, при перемешивании постепенно добавляли 0,0012 моль соединения (2a,b), синтез которых был опубликован [20]. Температуру повышали до 20 °С и проводили спектральные исследования (записывали спектры ¹H и ¹³C ЯМР). Соотношение ионов (4a,b-10a,b) определяли по интегральной интенсивности сигналов в спектрах ЯМР.

N-Оксо-3-(1-хлормеркурпропан-2-ил)бенз[2,1]изоксазолиний фтор-сульфонат (4a). Спектр ¹H ЯМР, δ , м. д.: 1,08 д (3H, CH₃, $J = 6,6$ Гц), 2,54 м (2H, CH₂HgCl), 3,29 м (1H, CH-CH₂HgCl),

6,75 м (1H, CH-O-N=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 ¹³C ЯМР, δ , м. д.: 18,21 (CH₃), 21,12 (CH₂HgCl), 38,54 (-CH-CH₃), 103,51 (-CH-O-N=O), 126,23, 147,37, 134,98, 123,35, 137,45, 153,97, Ag.

б-Бром-N-оксо-3-(1-хлормеркурпропан-2-ил)-бенз[2,1]изоксазолиний фторсульфонат (4b). Спектр ¹H ЯМР, δ , м. д.: 1,10 д (3H, CH₃, $J = 6,8$ Гц), 2,52 м (2H, CH₂HgCl), 3,21 м (1H, CH-CH₂HgCl), 6,77 м (1H, CH-O-N=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 ¹³C ЯМР, δ , м. д.: 17,97 (CH₃), 22,07 (CH₂HgCl), 38,62 (-CH-CH₂HgCl), 103,70 (-CH-O-N=O), 127,24, 149,27, 127,74, 126,18, 139,53, 152,79, Ag.

N-Оксо-4-метил-[2,1]-бензоксазепиний фторсульфонат (5a). Спектр ¹H ЯМР, δ , м. д.: 1,48 д (3H, CH₃, $J = 6,5$ Гц), 2,35 м (2H, CH₂Ar), 3,10 м (1H, CH-CH₃), 6,62 м (2H, CH₂-O-N=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 (5b). Спектр ¹H ЯМР, δ , м. д.: 1,18 д (3H, CH₃, $J = 6,7$ Гц), 2,37 м (2H, CH₂Ar), 3,15 м (1H, CH-CH₃), 6,61 м (2H, CH₂-O-N=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]-бензоксазипиний фторсульфонат (6a). Спектр ¹H ЯМР, δ , м.д.: 1,88 с (6H, 2CH₃), 3,72 с (2H, CH₂Ar), 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 ¹³C ЯМР, δ , м.д.: 23,76 (CH₃), 34,77 (CH₂Ar), 109,83 (-CH-O-N=O), 131,05, 146,09, 130,37, 127,97, 139,34, 138,50, Ag.

3,4-Дигидро-N-оксо-7-бром-3,3-диметил-[2,1]-бензоксазипиний фторсульфонат (6b). Спектр ¹H ЯМР, δ , м. д.: 1,97 с (6H, 2CH₃), 3,78 с (2H, CH₂Ar), 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 ¹³C ЯМР, δ , м. д.: 24,02 (CH₃), 34,53 (CH₂Ar), 111,89 (-C-O-N=O), 132,28, 148,44, 124,50, 130,44, 140,53, 137,58, Ag.

N-Оксо-3-метил-3-этилбенз[2,1]изоксазолиний фторсульфонат (7a). Спектр ¹H ЯМР, δ , м. д.: 1,02 т (3H, CH₂CH₃), 2,12 с (3H, CH₃), 2,51 кв (2H, CH₂CH₃), 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 ¹³C ЯМР, 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, Ag.

N-Оксо-6-бром-3-метил-3-этилбенз[2,1]изоксазолиний фторсульфонат (**7b**). Спектр ¹H ЯМР, 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 ¹³C ЯМР, 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 (**8a**). Спектр ¹H ЯМР, 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 ¹³C ЯМР, 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 (**8b**). Спектр ¹H ЯМР, 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 ¹³C ЯМР, 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 (**9a**). Спектр ¹H ЯМР, δ, м. д.: 1,82 д (3H, Ar-CH-CH₃, J = 6,2 Гц), 1,88 д (3H, O-CH-CH₃, J 6,4 Гц), 3,37 м (1H, Ar-CH₂-CH₃), 6,19 м (1H, CH₃-CH-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 (**9b**). Спектр ¹H ЯМР, δ, м. д.: 1,84 д (3H, Ar-CH-CH₃, J = 6,3 Гц), 1,92 д (3H, OCH-CH₃, J = 6,4 Гц), 3,48 м (1H, Ar-CH₂-CH₃), 6,21 м (1H, CH-O-N=O), 8,20 д (1H_{аром.}, J_o = 8,0 Гц), 8,48 д.д (1H_{аром.}, J_o = 8,0, J_м 1,6 Гц), 8,57 д (1H_{аром.}, J_м = 1,6 Гц).

N-Оксо-3-изопропил-бенз[2,1]изоксазолиний фторсульфонат (**10a**). Спектр ¹H ЯМР, δ, м. д.:

1,06 д [6H, CH(CH₃)₂, J = 6,4 Гц], 2,89 м [1H, CH(CH₃)₂], 6,75 м (1H, CH-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 ¹³C ЯМР, δ, м. д.: 17,94 (CH₃), 33,83, [CH(CH₃)₂], 101,71 (CH-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 (**10b**). Спектр ¹H ЯМР, δ, м. д.: 1,10 д [6H, CH(CH₃)₂, J = 6,3 Гц], 2,91 м [1H, CH(CH₃)₂], 6,79 м (1H, CH-O-N=O), 8,06 д (1H_{аром.}, J_o = 8,1 Гц), 8,58 д.д (1H_{аром.}, J_o = 8,1, J_м = 2,1 Гц), 8,67 д (1H_{аром.}, J_м = 2,1 Гц). Спектр ¹³C ЯМР, δ, м. д.: 17,89 (CH₃), 33,97, [CH(CH₃)₂], 101,95 (CH-O-N=O), 127,04, 127,71, 128,97, 149,17, 151,84 Ar.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С тем, чтобы выяснить, будет ли подчиняться найденным закономерностям поведение других представителей меркурсульвоаддуктов *орто*-нитрофенилциклопропанов, мы синтезировали меркурсульвоаддукты 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропана (**1a**) и 1-метил-2-(4-бром-2-нитрофенил)-циклопропана (**1b**) и изучили их поведение во фторсульфоновой кислоте.

Так, при сольвомеркурировании 1-метил-2-(2-нитрофенил)-циклопропанов (**1a,b**) в муравьиной кислоте было показано [20], что наряду с основным продуктом реакции (**2a,b**) образуются меркурированные *орто*-нитрозоацилбензолы (**3a,b**, схема 1), на что указывает зеленая окраска реакционных смесей, обусловленная, как подтверждено методом УФ-спектроскопии¹, наличием нитрозогруппы, связанной с ароматическим ядром.

Примечательно, что процесс образования *орто*-нитрозоацилбензолов при меркурировании 2-нитрофенилциклопропанов носит общий характер, о чем свидетельствуют результаты, полученные ранее при сольвомеркурировании *орто*-нитробензилспиртов [1, 11], и синтез *орто*-ацилбензолов из *орто*-нитробензилспиртов и их производных [21, 22].

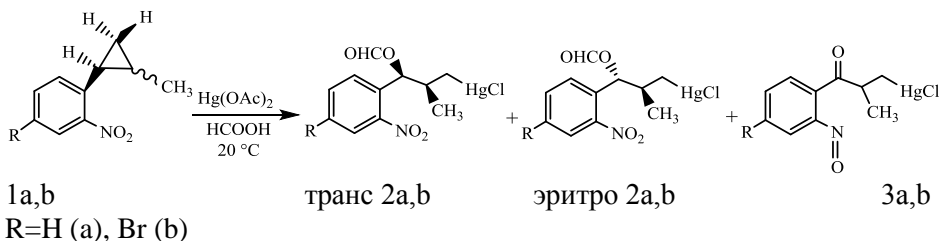


Схема 1
Scheme 1

¹ В УФ спектре реакционной смеси, полученной при сольвомеркурировании нитросоединения **5a**,

имелся максимум при 746 нм, характерный для ароматических нитрозо соединений

Принимая во внимания тот факт, что превращения меркурсульвоаддуктов в соответствующие 3-хлормеркурзамещенные *орто*-нитрозацилбензолы проходит через циклические ионы типа бенз[2,1]изоксазолия [11], были предприняты определенные усилия для получении доказательства их образования из меркурсульвоаддуктов (**1a**) и (**1b**) во фторсульфоновой кислоте.

При изучении поведения меркурсульвоаддуктов (**2a,b**) во фторсульфоновой кислоте было установлено, что сразу после смешения меркурсульвоаддуктов **2a,b** с FSO₃H при -5 °C с последующим повышением температуры до 20 °C (~0,5 ч) из полученных кислотных растворов начинают выпадать аморфные осадки ртутных солей. Спектры ¹H ЯМР 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, состоя-

щие из металлизированных и неметаллизированных циклических фторсульфонатов. При этом в реакционных смесях обоих меркурсульвоаддуктов **2a,b** содержание металлизированных ионов N-оксо-3-алкилбенз [2,1] изоксазолия (**4a,b**, см. схему 2) преобладает (см. табл. 1), что позволило получить надежные спектральные данные (¹H и ¹³C ЯМР) и однозначно подтвердить их строение.

Превращения меркурсульвоаддуктов **2a,b** во фторсульфоновой кислоте сопровождаются образованием более широкого спектра неметаллизированных фторсульфонатов (**5a,b – 10a,b**, см. схему 2) по сравнению с количеством подобных ионов, образующихся из сольвоаддуктов ортонитрофенилциклопропанов, в идентичных условиях [1, 11].

Очевидно, в случае меркурсульвоаддуктов **2a,b** многообразие изомерных превращений неметаллизированных фторсульфонатов обусловлено разветвленностью хлормеркуралкильной группы исходных субстратов **2a,b**.

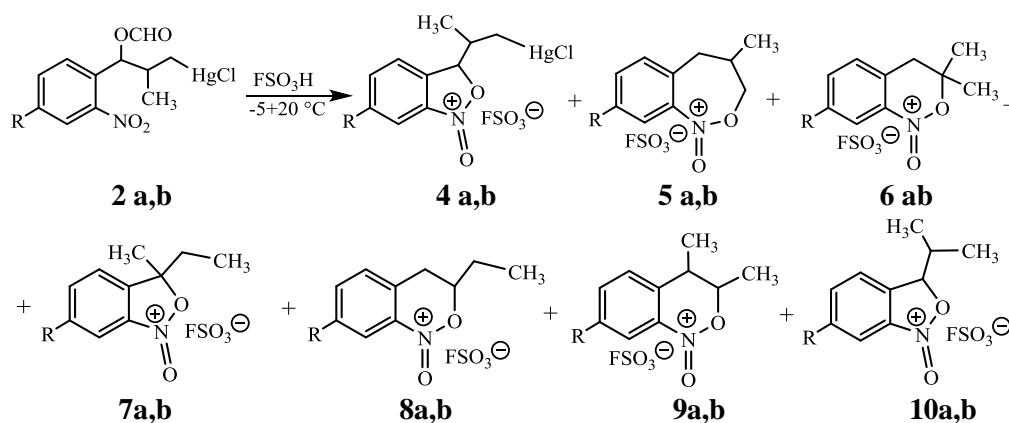


Схема 2
Scheme 2

Таблица 1

Зависимость состава фторсульфонатов циклических ионов, полученных взаимодействием меркурсульвоаддуктов **2a,b** с FSO₃H, от времени реакции и природы заместителя а ароматическом ядре
Table 1. Dependence of the composition of fluorosulfonates of cyclic ions, obtained by the reaction of mercurysulfoadducts 2a,b with FSO₃H on the reaction time and the nature of the substituent on the aromatic ring

Исх. аддукт 2a,b	R	Время реакции, ч	Фторсульфонаты (содержание в %)						
			4a,b	5a,b	6a,b	7a,b	8 a,b	9a,b	10a,b
2a	H	0,5	4a (52)	5a (23)	6a (8)	7a (6)	8a (4)	9a (4)	10a (3)
2b	Br	0,5	4b (43)	5b (11)	6b (20)	7b (10)	8b (6)	9b (3)	10b (7)
2a	H	48	4a (17)	5a (15)	6a (54)	7a (9)	8a (5)	-	-
2b	Br	48	4b (12)	5b (5)	6b (63)	7b (12)	8b (8)	-	-
2a	H	84	4a (5)	-	6a (73)	7a (14)	8a (7)	-	-
2b	Br	84	-	-	6b (77)	7b (16)	8b (9)	-	-

Необходимо отметить, что уже на начальной стадии превращения меркурсульвоаддуктов **2a,b** количество неметаллизированных ионов **5a,b-7a,b** значительно превосходит количества изомерных им фторсульфонатов (**8a,b - 10a,b** см. табл. 1).

Далее было показано, что в реакционных смесях, выдержанных при 20 °C в течении 48 ч, содержание металлизированных фторсульфонатов (**4a,b**) уменьшается ~ в 3 раза, по сравнению с их

количеством, установленным в случае первоначального анализа методом ^1H ЯМР (табл. 1). В то же время количество неметаллированных фторсульфонатов значительно возрастает, при том, что через указанный промежуток времени (48 ч) в спектрах ^1H ЯМР реакционных смесей уже не идентифицируются фторсульфонаты циклических ионов **9a,b** и **10a,b**. Выдерживание первоначально полученных растворов меркурьюаддуктов **2a,b** в FSO_3H при 20°C в течение 84 ч приводит практически к исчезновению сульфонов металлированных ионов **4a,b** и неметаллированных ионов **5a,b** и к дальнейшему увеличению количества неметаллированных фторсульфонатов **6a,b**, **7a,b**, **8a,b**, при этом количество ионов **6a,b** в 3-3,5 раза превосходит суммарное количество изомерных им фторсульфонатов **7a,b** - **8a,b** (табл. 1).

Таблица 2

Характеристические химические сдвиги алифатических протонов металлированных и неметаллированных фторсульфонатов N-оксо-3-алкилбенз[2,1]изоксазолия (м.д.)

Table 2. Characteristic chemical shifts of aliphatic protons of metalated and non-metalated N-oxo-3-alkylbenz[2,1]isoxazolinium fluorosulfonates (ppm)

Структура иона	Ион	H ⁷	H ⁸	H ⁹	CH ₃
	11*	6,88	3,11	2,62	-
	4a	6,75	3,29	2,54	1,08
	4b	6,77	3,21	2,52	1,11
	10b	6,79	2,90	1,10	-
	12*	6,82	2,43	1,25	-

Примечание: *Данные работы [11]
Note: * Data of the study [11]

Таблица 3

Характеристические химические сдвиги атомов ^{13}C алифатической цепи металлированных и неметаллированных фторсульфонатов N-оксо-3-алкилбенз[2,1]изоксазолия (м.д.)

Table 3. Characteristic chemical shifts of ^{13}C atoms of the aliphatic chain of metalated and non-metalated N-oxo-3-alkylbenz[2,1]isoxazolinium fluorosulfonates (ppm)

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	-

Примечание: * Данные работы [11]
Note: * Data of the study [11]

Строение металлированных циклических ионов **4a,b** подтверждалось данными спектрами ^1H и ^{13}C ЯМР (см. экспериментальную часть) и сопоставлением характеристических химических сдвигов сигналов ^1H и ^{13}C этих ионов с соответствующими параметрами металлированного фторсульфоната N-оксо-3-(β-хлормеркуриэтил)бенз[2,1]изоксазолия **11*** и его неметаллированного аналога **12***, строение которых было строго доказано в работе [1, 11].

Главный вопрос, на который необходимо было ответить, анализируя данные спектры ^1H и ^{13}C ЯМР в циклической или открытой форме существуют фторсульфонаты ионов, образовавшиеся из меркурьюаддуктов **2a,b** во фторсульфоно-

кислоте. В таблице 2 приведены характеристические химические сдвиги алифатических протонов для единственно строго доказанного металлизированного иона N-оксо-3-(β -хлормеркуриэтил)бенз[2,1]изоксазолиния (**11***) и его неметаллизированного аналога **12*** и соответствующие химические сдвиги для фторсульфонатов **4a**, **4b** и **10b**, образовавшихся из меркур сольвоаддуктов **2a,b**.

Сопоставление химических сдвигов протонов H^7 , H^8 и H^9 металлизированных ионов **11***, **4a,b** позволяет сделать вывод об однотипности структур ионов и, следовательно, о том, что ионы **4a** и **4b** являются фторсульфонатами N-оксо-3-(α -хлормеркуриметил)этил-бенз[2,1]изоксазолиния и N-оксо-6-бром-3-(α -хлормеркуриметил)этил-бенз[2,1]изоксазолиния, соответственно.

Дополнительные подтверждения циклического характера металлизированных ионов **4a,b** и о том, что эти ионы содержат пятизвенную структуру аннелированного гетероцикла, были получены сопоставлением химических сдвигов атомов C^7 , C^8 , C^9 ионов **11*** и фторсульфонатов **4a,b** в спектрах ^{13}C ЯМР (табл. 3).

Как можно видеть из табл. 3, химические сдвиги для бензильных атомов (C^7) металлизированных ионов **11***, **4a,b** 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 указывают на циклический характер ионов, поскольку соответствующие химические сдвиги бензильных 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. [22].

Что касается неметаллизированных фторсульфонатов (**5a,b** – **10a,b**), возникающих в реакционной среде сразу после растворения меркур сольво-аддуктов **2a,b** в FSO_3H (кинетически контролируемая стадия реакции), то их образование из металлизированных фторсульфонатов **4a,b** может быть представлено следующей схемой (см. схему 3).

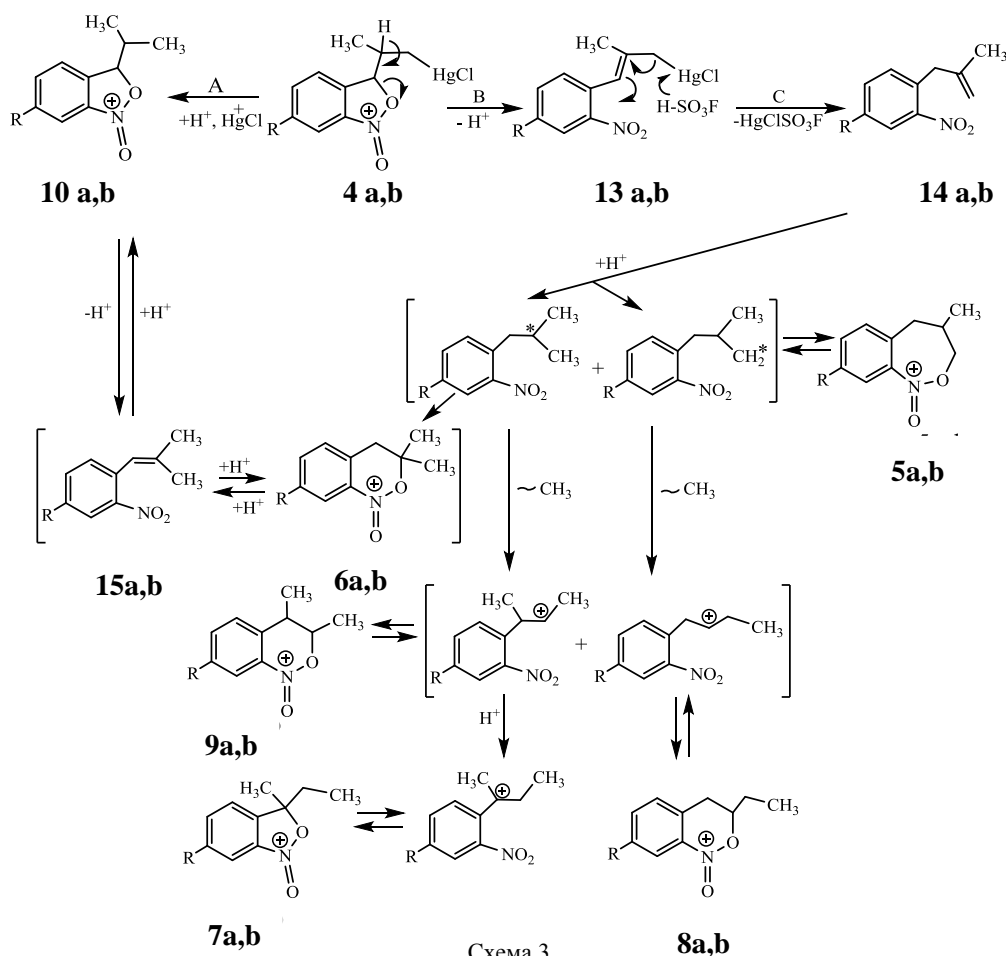


Схема 3
Scheme 3

Идентификация неметаллированных фторсульфонатов **6a,b** – **10a,b** осуществлялась сравнением их спектральных характеристик (см. экспериментальную часть) с параметрами, полученными для этих ионов в работах [20–23], а строение семизвенных циклических ионов **5a,b** подтверждено данными спектров ¹H ЯМР.

Из сопоставления состава фторсульфонатов, образовавшихся на кинетически-контролируемом этапе реакции меркурьюаддуктов **2a,b** с фторсульфоновой кислотой (табл. 1, 0,5 ч), и состава фторсульфонатов на равновесной (термодинамической) стадии (табл. 1, 84 ч) можно сделать вывод о преобладающей термодинамической стабильности фторсульфонатов **6a,b**, многократно превосходящей стабильность фторсульфонатов **7a,b** и **8a,b**: соотношение циклических ионов **6a:7a:8a** равно 10,5:2:1, а ионов **6b:7b:8b** равно 8,5:1,7:1, соответственно.

Интересно отметить, что образующиеся сразу после смешения меркурьюаддуктов **2a,b** с FSO₃H неметаллированные ионы N-оксо-4-метил-[2,1]-бензоксазепиний фторсульфонат **5a** и 8-бром-N-оксо-4-метил-[2,1]-бензоксазепиний фторсульфонат **5b** за время достижения термодинамического равновесия (84 ч, см. табл. 1) полностью трансформируются в отвечающие им изомеры **6a,b**, **7a,b**, **8a,b** (табл. 1). Относительно низкая ста-

бильность подобного семизвенного иона была ранее установлена для N-оксо-3-метил-[2,1] бензоксазепиния фторсульфоната, который настолько быстро трансформировался во фторсульфонате N-оксо-3-этилбенз[2,1]оксазепиния, что его не удалось идентифицировать спектрами ЯМР при 20 °C [1, 2]. В этом плане стабильность фторсульфонатов **5a,b** оказалась несколько выше, что позволило идентифицировать их методом ¹H ЯМР (см. экспериментальную часть).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при фондовой поддержке Минэкономики и торговли Республики Таджикистан (проект ГР № 0117 TJ 00801); обсуждение результатов проведено в рамках государственного задания на НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Economy and Trade of the Republic of Tajikistan (project GR No. 0117 TJ 00801); the discussion of the results was held as part of the state assignment for research (Topic No. FZZW-2020-0010).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федотов А.Н., Трофимова Е.В., Гулов Т.Е., Бандаев С.Г., Мочалов С.С., Зефилов Н.С. Синтез и кислотно-катализируемые превращения меркурьюаддуктов 2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлированные ионы 3, 4-дигидро-*n*-оксо-2,1-бензоксазепиния. *ЖОрХ*. 2013. Т. 49. С. 1554-1562. DOI: 10.1134/S1070428013100217.
2. Трофимова Е.В., Гулов Т.Е., Федотов А.Н., Бандаев С.Г., Мочалов С.С. Бензилциклопропан в реакции меркурирования. *Вестн. МГУ*. 2012. Т. 67. С. 181–185. DOI: 10.3103/S0027131412030091.
3. Мочалов С.С., Федотов А.Н., Трофимова Е.В., Зефилов Н.С. орто-Ацилбензонитрилы: синтез и гетероциклизация в условиях кислотного гидролиза цианогруппы. *ЖОрХ*. 2018. Т. 54. № 3. С. 399-408. DOI: 10.1134/S1070428018030065.
4. Трофимова Е.В., Арчegov Б.П., Федотов А.Н., Газзаева Р.А., Мочалов С.С., Зефилов Н.С. 4*H*-3,1-Бензоксазины из бензилциклопропанов. Первый пример кислотно-катализируемой перегруппировки в ряду орто-замещенных бензилциклопропанов. *ХГС*. 2009. Т. 45. С. 1368-1379. DOI: 10.1007/s10593-009-0400-x.
5. Gazzaeva R.A., Trofimova E.V., Kadzhaeva A.Z., Fedotov A.N., Mochalov S.S. Benzyl-4,5-dihydroisoxazoles from benzylcyclopropanes: regioselective insertion of an *n*=*o* fragment into the three-membered carbocycle of benzylcyclopropanes by the action of nitrous acid. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2012. V. 48. P. 1220-1227. DOI: 10.1007/s10593-012-1125-9.

REFERENCES

1. Fedotov A.N., Trofimova E.V., Gulov T.E., Bandaev S.G., Mochalov S.S., Zefirov N.S. Synthesis and acid-catalyzed transformations of 2-nitrobenzylcyclopropane mercurio adducts. The first stable metallated ions of 3,4-dihydro-*n*-oxo-2,1-benzoxazinium. *Zhurn. Org. Khim.* 2013. V. 49. P. 1554-1562 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070428013100217.
2. Trofimova E.V., Gulov T.E., Fedotov A.N., Bandaev S.G., Mochalov S.S. Benzylcyclopropane in the mercuriation reaction. *Vestn. Mosk. Univ.* 2012. V. 67. P. 181–185 (in Russian). DOI: 10.3103/S0027131412030091.
3. Mochalov S.S., Fedotov A.N., Trofimova E.V., Zefirov N.S. ortho-Acylbenzonitrites: synthesis and heterocyclization under conditions of acidic hydrolysis of the cyano group. *Zhurn. Org. Khim.* 2018. V. 54. N 3. P. 399-408 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070428018030065.
4. Trofimova E.V., Archegov B.P., Fedotov A.N., Gazzaeva R.A., Mochalov S.S., Zefirov N.S. 4*H*-3,1-Benzoxazines from benzylcyclopropanes. The first example of an acid-catalyzed rearrangement in the series of ortho-substituted benzylcyclopropanes. *Khim. Heterocycl. Soed.* 2009. V. 45. P. 1368-1379 (in Russian). DOI: 10.1007/s10593-009-0400-x.
5. Gazzaeva R.A., Trofimova E.V., Kadzhaeva A.Z., Fedotov A.N., Mochalov S.S. Benzyl-4,5-dihydroisoxazoles from benzylcyclopropanes: regioselective insertion of an *n*=*o* fragment into the three-membered carbocycle of benzylcyclopropanes by the action of nitrous acid. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2012. V. 48. P. 1220-1227. DOI: 10.1007/s10593-012-1125-9.

6. **Bondarenko O.B., Garaev Z.M., Komarov A.I., Kuznetsova L.I., Gutorova S.V., Skvortsov D.A., Zyk N.V.** Nitrosylsulfuric acid in the synthesis of 5-chloroisoxazoles from 1,1-dichlorocyclopropanes. *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 419-420. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.07.021.
7. **Bondarenko O.B., Komarov A.I., Karetnikov G.L., Nikolaeva S.N., Zyk N.V.** Nitrosylsulfuric acid as a tandem reagent in the synthesis of 3,5-diarylisoxazoles from 1,2-diarylcyclopropanes. *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. N 6. P. 1200-1203. DOI: 10.1007/s11172-019-2540-1.
8. **Bondarenko O.B., Komarov A.I., Karetnikov G.L., Nikolaeva S.N., Zyk N.V., Holt T., Kutateladze A.G.** Diastereoselective heterocyclization of geminal bromo-fluoro arylcyclopropanes by nitrosonium tetrafluoroborate: Access to 4-fluorinated isoxazolines and isoxazoles. *Tetrahedron.* 2019. V. 75. N 46. P. 130666. DOI: 10.1016/j.tet.2019.130666.
9. **Bondarenko O.B., Vinogradov A.A., Komarov A.I., Karetnikov G.L., Zyk N.V., Holt T., Kutateladze A.G.** Access to 5-fluoroisoxazoles via the nitrosation of geminal bromo-fluoro arylcyclopropanes. *Tetrahedron.* 2019. V. 75. N 20. P. 2861-2865. DOI: 10.1016/j.tet.2019.03.054.
10. **Мочалов С.С., Кутателадзе Т.Г., Федотов А.Н., Шабаров Ю.С.** Циклические катионы из 2-нитрофенилциклопропанов и их изомерные превращения во фторсульфоновой кислоте. *Докл. АН СССР.* 1988. Т. 298. Вып. 6. С. 1384-1401.
11. **Мочалов С.С., Бандаев С.Г., Шабаров Ю.С., Зефирова Н.С.** Металлированный циклический катион из аддукта сольвомеркурирования орто-нитрофенилциклопропанов. Изучение его структуры методами ¹H и ¹³C ЯМР. *Докл. АН СССР.* 1991. Т. 321. С. 988-992.
12. **Шабаров Ю.С., Левина Р.Я., Потопов В.К.** орто- и пара-замещенные фенилциклопропаны. *ЖОрХ.* 1964. Т. 34. Вып. 9. С. 3127-3128.
13. **Kadzhaeva A.Z., Trofimova E.V., Fedotov A.N., Potekhin K.A., Gazzaeva R.A., Mochalov S.S., Zefirov N.S.** Reaction of esters of 2-arylcyclopropanecarboxylic acids with nitrous acid. Synthesis of aryl-substituted 3-ethoxycarbonyl-4,5-dihydroisoxazoles and 3-ethoxycarbonylisoxazoles. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2009. V. 45. N 5. P. 595-605. DOI: 10.1007/s10593-009-0315-6.
14. **Kadzhaeva A.Z., Trofimova E.V., Fedotov A.N., Potekhin K.A., Gazzaeva R.A., Mochalov S.S., Zefirov N.S.** Эфиры 2-арилциклопропанкарбоновых кислот в реакции с азотистой кислотой. Синтез арилзамещенных 3-этоксикарбонил-4,5-дигидроизоксазолов и 3-этоксикарбонилизоксазолов. *Химия гетероцикл. соед.* 2009. № 5. С. 753-765. DOI: 10.1002/chin.201005106.
15. **Бондаренко О.Б., Гаврилова А.Ю., Зефирова Н.С., Зык Н.В.** Превращения гем-дихлорциклопропанов в реакции с NOCl·2SO₃: синтез 3-арил-хлоризоксазолов. *ЖОрХ.* 2013. 49. С. 198. DOI: 10.1134/S1070428013020024.
16. **Бондаренко О.Б., Зык Н.В.** Основные направления и последние тенденции в синтезе и применении изоксазолов. *Химия гетероцикл. соед.* 2020. Т. 56. № 6. С. 694-707. DOI: 10.1007/s10593-020-02718-0.
17. **Бондаренко О.Б., Зык Н.В.** Синтез и применение галогенизоксазолов. *Химия гетероцикл. соед.* 2020. Т. 56. № 12. С. 1523-1534. DOI: 10.1007/s10593-020-02845-8.
18. **Мочалов С.С., Хасанов М.И., Зефирова Н.С.** О синтезе циклопропилзамещенных 4H-3,1-бензоксазинов из 2-аминофенилциклопропилкетонов и 2-циклопропаноиламиноацетилбензолов. *Химия гетероцикл. соед.* 2009. № 2. С. 252-268. DOI: 10.1007/s10593-009-0251-5.
6. **Bondarenko O.B., Garaev Z.M., Komarov A.I., Kuznetsova L.I., Gutorova S.V., Skvortsov D.A., Zyk N.V.** Nitrosylsulfuric acid in the synthesis of 5-chloroisoxazoles from 1,1-dichlorocyclopropanes. *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 419-420. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.07.021.
7. **Bondarenko O.B., Komarov A.I., Karetnikov G.L., Nikolaeva S.N., Zyk N.V.** Nitrosylsulfuric acid as a tandem reagent in the synthesis of 3,5-diarylisoxazoles from 1,2-diarylcyclopropanes. *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. N 6. P. 1200-1203. DOI: 10.1007/s11172-019-2540-1.
8. **Bondarenko O.B., Komarov A.I., Karetnikov G.L., Nikolaeva S.N., Zyk N.V., Holt T., Kutateladze A.G.** Diastereoselective heterocyclization of geminal bromo-fluoro arylcyclopropanes by nitrosonium tetrafluoroborate: Access to 4-fluorinated isoxazolines and isoxazoles. *Tetrahedron.* 2019. V. 75. N 46. P. 130666. DOI: 10.1016/j.tet.2019.130666.
9. **Bondarenko O.B., Vinogradov A.A., Komarov A.I., Karetnikov G.L., Zyk N.V., Holt T., Kutateladze A.G.** Access to 5-fluoroisoxazoles via the nitrosation of geminal bromo-fluoro arylcyclopropanes. *Tetrahedron.* 2019. V. 75. N 20. P. 2861-2865. DOI: 10.1016/j.tet.2019.03.054.
10. **Mochalov S.S., Kutateladze T.G., Fedotov A.N., Shabarov Yu.S.** Cyclic cations from 2-nitrophenylcyclopropanes and their isomeric transformations in fluorosulfonic acid. *DAN.* 1988. V. 298. N 6. P. 1384-1401 (in Russian).
11. **Mochalov S.S., Bandaev S.G., Shabarov Yu.S., Zefirov N.S.** Metallated cyclic cation from the solvomercuration adduct of ortho-nitrophenylcyclopropanes. Study of its structure by ¹H and ¹³C NMR methods. *DAN.* 1991. V. 321. P. 988-992 (in Russian).
12. **Shabarov Yu.S., Levina R.Ya., Potapov V.K.** ortho- and para-substituted phenylcyclopropanes. *Zhurn. Org. Khim.* 1964. V. 34. N 9. P. 3127-3128 (in Russian).
13. **Kadzhaeva A.Z., Trofimova E.V., Fedotov A.N., Potekhin K.A., Gazzaeva R.A., Mochalov S.S., Zefirov N.S.** Reaction of esters of 2-arylcyclopropanecarboxylic acids with nitrous acid. Synthesis of aryl-substituted 3-ethoxycarbonyl-4,5-dihydroisoxazoles and 3-ethoxycarbonylisoxazoles. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2009. V. 45. N 5. P. 595-605. DOI: 10.1007/s10593-009-0315-6.
14. **Kadzhaeva A.Z., Trofimova E.V., Fedotov A.N., Potekhin K.A., Gazzaeva R.A., Mochalov S.S., Zefirov N.S.** Esters of 2-arylcyclopropanecarboxylic acids in reaction with nitrous acid. Synthesis of aryl-substituted 3-ethoxycarbonyl-4,5-dihydroisoxazoles and 3-ethoxycarbonylisoxazoles. *Khim. Heterocycl. Soed.* 2009. N 5. P. 753-765 (in Russian). DOI: 10.1002/chin.201005106.
15. **Bondarenko O.B., Gavrilova A.Yu., Zefirov N.S., Zyk N.V.** Transformations of gem-dichlorocyclopropanes in reaction with NOCl·2SO₃: synthesis of 3-aryl-chloroisoxazoles. *Zhurn. Org. Khim.* 2013. 49. P. 198 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070428013020024.
16. **Bondarenko O.B., Zyk N.V.** Main directions and recent trends in the synthesis and use of isoxazoles. *Khim. Heterocycl. Soed.* 2020. V. 56. N 6. P. 694-707 (in Russian). DOI: 10.1007/s10593-020-02718-0.
17. **Bondarenko O.B., Zyk N.V.** Synthesis and application of haloisoxazoles. *Khim. Heterocycl. Soed.* 2020. V. 56. N 12. P. 1523-1534 (in Russian). DOI: 10.1007/s10593-020-02845-8.
18. **Mochalov S.S., Khasanov M.I., Zefirov N.S.** On the synthesis of cyclopropyl-substituted 4H-3,1-benzoxazines from 2-aminophenylcyclopropyl ketones and 2-cyclopropylaminoacylbenzenes. *Khim. Heterocycl. Soed.* 2009. N 2. P. 252-268 (in Russian). DOI: 10.1007/s10593-009-0251-5.

19. Бандаев С.Г., Гулов Т.Е., Федотов А.Н., Мочалов С.С. Транс-1,2-бис(1,3-дигидро-2Н-1,4-бензодиазепин-2-он-5-ил)циклобутанновый димер бензодиазепинона с циклобутановой связкой. *Вестн. МГУ*. 2015. Т. 56. С. 48-52. DOI: 10.3103/S0027131415010034.
20. Гулов Т.Е., Мочалов С.С., Бандаев С.Г. 1-Метил-2-(о-нитрофенил) циклопропаны в реакции меркурирования. *Вестн. Тадж. нац. ун-та. Естеств. наук*. 2016. Вып. 1. С. 175-181.
21. Бандаев С.Г., Гулов Т.Е., Муродов Д.С. Аниотропные превращения 1-(2- нитрофенил)-3-бром-пропанолов и их сложных эфиров во фторсуль-фоновой кислоте. *ЖОрХ*. 2021. № 10. С. 1474-1481.
22. Gazzaeva R.A., Mochalov S.S., Archegov B.P., Zefirov N.S. Isoxazolines from benzyl cyclopropanes. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2005. V. 41. N 2. P. 272. DOI: 10.1007/s10593-005-0144-1.
23. Газаева Р.А., Федотов А.Н., Трофимова Е.В., Попова О.А., Мочалов С.С., Зефилов Н.С. Синтез орто-нитроацилбензолов из орто-нитробензилспиртов и их производных. *ЖОрХ*. 2006. Т. 42. С. 94-97. DOI: 10.1134/S1070428006010143.
24. Куранова Н.Н., Кабиров Д.Н., Кашина О.В., Фам Тхи Лан, Усачева Т.Р. Термодинамика сольватации кверцетина в растворителе вода-диметилсульфоксид. *Изв. вузов. химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 23–29. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6285.
19. Bandaev S.G., Gulov T.E., Fedotov A.N., Mochalov S.S. Trans-1,2-bis(1,3-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-on-5-yl)cyclobutane benzodiazepinone dimer with cyclobutane linkage. *Vestn. Mosk. Univ.* 2015. V. 56. P. 48-52 (in Russian). DOI: 10.3103/S0027131415010034.
20. Gulov T.E., Mochalov S.S., Bandaev S.G. 1-Methyl-2-(o-nitrophenyl) cyclopropanes in the mercuration reaction. *Vestn. TNU. Est. Nauki*. 2016. Iss. 1. P. 175-181 (in Russian).
21. Bandaev S.G., Gulov T.Y., Murodov D.S. Anionotropic Rearrangements of 3-Bromo-1-(2-nitrophenyl)- propan-1-ols and Their Esters in Fluorosulfonic Acid. *Russ. J. Org. Chem.* 2021. V. 57. N 10. P. 1656–1661. DOI: 10.1134/S1070428021 100146.
22. Gazzaeva R.A., Mochalov S.S., Archegov B.P., Zefirov N.S. Isoxazolines from benzyl cyclopropanes. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2005. V. 41. N 2. P. 272. DOI: 10.1007/s10593-005-0144-1.
23. Gazzaeva R.A., Fedotov A.N., Trofimova E.V., Popova O.A., Mochalov S.S., Zefirov N.S. Synthesis of ortho-nitroacylbenzenes from ortho-nitrobenzyl alcohols and their derivatives. *Zhurn. Org. Khim.* 2006. V. 42. P. 94-97 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070428006010143.
24. Kuranova N.N., Kabirov D.N., Kashina O.V., Pham Thi Lan, Usacheva T.R. Thermodynamics of quercetin solvation in water-dimethylsulfoxide solvent. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 10. P. 23–29 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6285.

Поступила в редакцию 11.11.2022

Принята к опубликованию 20.03.2023

Received 11.11.2022

Accepted 20.03.2023