

УДК 547. 512, 547.254.9

## БЕНЗИЛЦИКЛОПРОПАНЫ В РЕАКЦИИ СОЛЬВОМЕРКУРИРОВАНИЯ

Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов

*(кафедра органической химии; e-mail. fed@org.chem.msu.ru)*

**Реакция бензилциклопропанов с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте осуществляется региоселективно и приводит к ртутноорганическим соединениям с высокими выходами. Показано, что формилокси-группа, находящаяся в гомобензильном положении 4-хлормеркурзамещенных арилбутанов, предрасположена к легкому сольволизу и нуклеофильному замещению на бром в условиях бромдемеркурирования.**

**Ключевые слова:** бензилциклопропаны, сольвомеркурирование, 1-арил-4-хлормеркурбутанолы-2, 1-арил-2-формилокси-4-хлормеркурбутаны, бромдемеркурирование.

Реакция сопряженного меркурирования в применении к арилсодержащим циклопропанам (реакция Р.Я. Левиной) до сих пор изучалась в основном на монофенилированных циклопропановых субстратах, в которых арильные фрагменты были непосредственно связаны с трехуглеродным циклом (находились в сопряжении) [1–6].

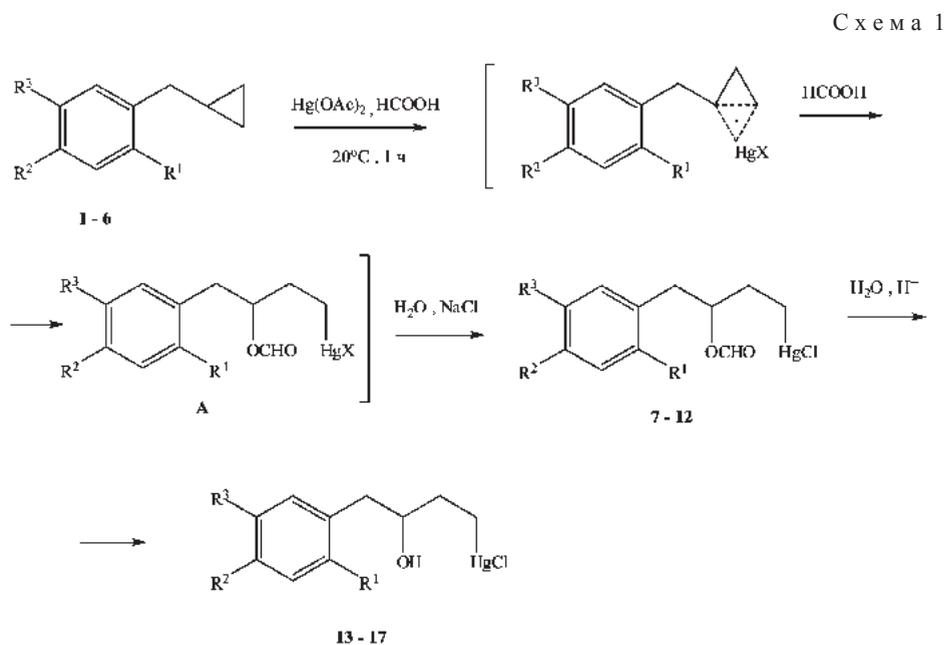
В настоящей работе в реакции сольвомеркурирования изучено поведение ряда бензилциклопропанов – соединений, являющихся гомологами соответствующих фенилциклопропанов с нарушенной системой сопряжения (циклопропановый фрагмент и арильный не связаны непосредственно). В связи с этим можно ожидать иной активности циклопропанового кольца в реакции с меркурирующим реагентом и, что более важно, иного поведения образующихся ртутноорганических соединений в их дальнейшей трансформации. В качестве объектов исследования в работе использовали бензилциклопропан (**1**), 4-изопропил-(**2**), 4-трет-бутил-(**3**), 4-нитро-(**4**), 2-нитро-(**5**) и 2-нитро-4,5-этилендиокси-(**6**)-бензилциклопропаны.

Было показано, что в условиях сольвомеркурирования фенилциклопропана и его 4-алкилзамещенных производных соответствующие бензилциклопропановые гомологи **1–3** взаимодействуют с ацетатом ртути (II) также, как сопряженные фенилциклопропаны: сольвомеркурирование осуществляется с высокими выходами региоселективно с разрывом C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>-связи малого цикла в соответствии с правилом Марковникова. Аналогично взаимодействовали с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте и дезактивированные к электрофильным реакциям нитробензилциклопропаны **4–6**, образуя в результате соответствующие ртутноорганические соединения. Принимая во вни-

мание 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 схемой 1, где X – ацетат- или формиат-ионы. Процентный состав ртутьсодержащих продуктов реакции определяли по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей до их разделения.

Важно отметить, что, в отличие от 4-нитро- и 2-нитрофенилциклопропанов, изомерные бензилциклопропановые аналоги **4, 5** в принятых условиях претерпевают практически полное превращение (таблица) за время в 2 раза меньшее, чем требуется для нитрофенилциклопропанов [6]. Этот факт дает основание предположить, что повышение реакционной способности малого цикла в бензилциклопропанах по отношению к ртутьсодержащему электрофилу в реакции Р.Я. Левиной связано с отсутствием сопряжения арильного фрагмента с циклопропановым. По существу, обнаруженное повышение активности трехуглеродного цикла в бензилциклопропанах **1–6** в реакции сольвомеркурирования коррелирует с данными по сравнительной реакционной способности циклопропановых фрагментов в фенил- и бензилциклопропанах в реакциях последних с иницирующими раскрытие циклопропана органическими кислотами [7].

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,



$\text{R}^1, \text{R}^3 - \text{H}, \text{R}^2 - \text{H}$  (1, 7, 13); изо- $\text{C}_3\text{H}_7$  (2, 8, 14); трет- $\text{C}_4\text{H}_9$  (3, 9);  $\text{NO}_2$  (4, 10, 15).  
 $\text{R}^2, \text{R}^3 - \text{H}, \text{R}^1 - \text{NO}_2$  (5, 11, 16);  $\text{R}^2, \text{R}^3 - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}, \text{R}^1 - \text{NO}_2$  (6, 12, 17)

**Выходы и состав реакционных смесей, полученных в реакции бензилциклопропанов (1–6) с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте**

Исходное соединение	Общий выход продуктов реакции, %	Состав реакционных смесей*	
		формилоксизамещенные ртутьорганические соединения, %	гидроксизамещенные ртутьорганические соединения, %
1	92,0	7 (86,0)	13 (14,0)
2	92,5	8 (84,5)	14 (15,5)
3	97,0	9 (97,0)	–
4	88,5	10 (86,5)	15 (13,5)
5	90,5	11 (85,0)	16 (15,0)
6	91,0	12 (84,0)	17 (16,0)

\*Процентный состав ртутьсодержащих продуктов реакции определяли по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей до их разделения.

ни в процессе обработки реакционных смесей водным раствором NaCl [3–6].

Нам удалось показать, что при проведении реакции бензилциклопропанов 1–6 в тех же условиях и после стандартной обработки реакционных смесей в продуктах реакции, кроме 1-арил-2-формилокси-4-хлормеркурбутанов 7–12, практически во всех случаях идентифицируются значительные количества 1-арил-4-хлормеркурбутанолов-2 13–17 (см. таблицу). При этом отмечено, что с увеличением времени

контакта первичных ртутьорганических соединений (типа А, см. схему 1) с водным раствором NaCl количество карбинолов 13–17 возрастает. Этот факт может свидетельствовать о том, что формилокси-группа, связанная с гомобензильным атомом углерода в ртутьорганических соединениях 7–12, в отличие от формилокси-групп, расположенных в бензильном положении продуктов сольвомеркурирования фенилциклопропанов [3–6], подвергается кислотно-катализируемому гидролизу в процессе обработки

кислотных растворов реакционных смесей водным раствором NaCl.

Наряду с деформилированием соединений **7–12** при обработке реакционных смесей водным раствором NaCl оказалось, что процесс разделения формилоксисоединений **7–12** и карбинолов **13–17** хроматографированием на носителях различной природы (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кремневая кислота), традиционно используемых при очистке продуктов сольвомеркурирования [3, 4, 8], также осложняется превращением сложноэфирной группы в гидроксильную.

Способность ртутноорганических соединений **7–12** к гидролизу формилоксигрупп в условиях стандартной обработки реакционных смесей, а также трансформация их в соответствующие хлормеркурзамещенные карбинолы **13–17** на носителях при хроматографировании не позволили получить большую часть формилоксизамещенных ртутьсодержащих соединений в индивидуальном состоянии – степень чистоты достигала лишь 92–96% (по данным ЯМР <sup>1</sup>H). Только соединение **9** удалось выделить в чистом виде – оно выкристаллизовывалось из маслообразной смеси продуктов реакции при стоянии. В отличие от формилоксипроизводных **7, 8, 10–12** отвечающие им карбинолы были получены как индивидуальные вещества (см. экспериментальную часть).

Известно, что реакцию бромдемеркурирования ртутноорганических соединений часто используют, с одной стороны, как химический способ подтверждения строения металлизированных продуктов, образующихся при сольвомеркурировании фенилциклопропанов, а с другой – как метод синтеза арилированных 3-бромпропанолов-1 (или эфиров последних) – субстратов для многоплановых превращений [3–6]. При

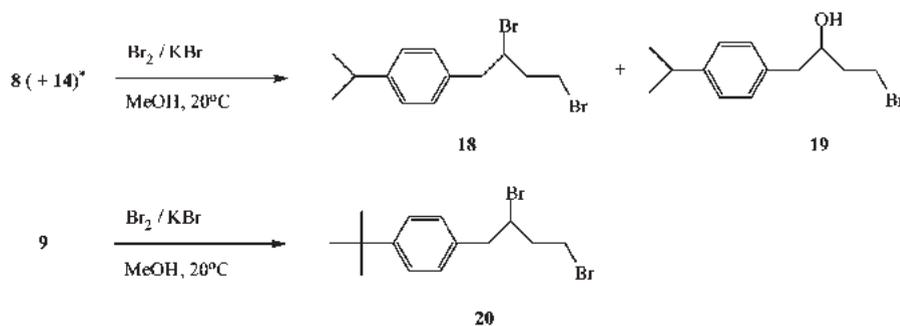
этом было найдено, что при бромдемеркурировании формилоксизамещенных ртутноорганических соединений, полученных из фенилциклопропанов, реакция замещения ртутного фрагмента на атом брома не сопровождается замещением сложноэфирной группы – образуются только арилированные 1-формилокси-3-бромпропаны [3–6].

На примере формилоксизамещенных ртутноорганических соединений **8, 9** нам удалось показать, что их поведение в принятых условиях бромдемеркурирования [3, 6] значительно отличается от поведения металлизированных аналогов, полученных из фенилциклопропанов: при бромдемеркурировании 1-формилокси-1-бензил-3-хлормеркурпропанов **8, 9** замещению на атом брома подвергается не только ртутьсодержащий фрагмент, но и формилоксигруппа (схема 2). Интересно отметить, что в случае ртутьсодержащего карбинола **14** на бром замещается только хлормеркурзгруппа (схема 2).

Тот факт, что используемое в реакции бромдемеркурирования формилоксипроизводное **9** не превращается в 1-(*n*-трет-бутилфенил)-4-бромбутанол-2 (аналог соединения **19**), косвенно свидетельствует о том, что формилоксигруппа не гидролизуется в ходе реакции, а подвергается именно нуклеофильному замещению.

Столь различающееся поведение фенил- и бензилзамещенных 1-формилокси-3-хлормеркурпропанов в условиях бромдемеркурирования можно объяснить влиянием стерических факторов на процесс бимолекулярного нуклеофильного замещения формилоксигруппы: очевидно эта реакция должна протекать существенно медленнее в случае 1-фенил-1-формилокси-3-хлормеркурпропанов.

С х е м а 2



\*Поскольку ртутноорганическое соединение **8** не удалось выделить в индивидуальном состоянии, в реакции бромдемеркурирования использовалась смесь соединений **8** и **14**, полученная сразу после реакции бензилциклопропана **2** с ацетатом ртути и обработки водным раствором NaCl.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H регистрировали на приборах «Varian VXR-400» (400 МГц) и «Bruker AW-300» (300 МГц) в CDCl<sub>3</sub> и DMSO-d<sub>6</sub>. Химические сдвиги измерены относительно остаточных протонов недепротонированного растворителя (CHCl<sub>3</sub> и ДМСО). ИК-спектры записаны на спектрометре «UR-20» в пленке или вазелиновом масле. Анализ реакционных смесей и препаративное разделение проводили на пластинках или колонках с силикагелем Silufol и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II степени активности по Брокману), используя в качестве элюента смесь бензол–этилацетат, CHCl<sub>3</sub> или CCl<sub>4</sub>.

**Бензилциклопропан (1)**,  $T_{\text{кип}} = 68\text{--}69^\circ\text{C}$  (10 мм рт. ст.),  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5288$  [7], **4-изопропилбензилциклопропан (2)**,  $T_{\text{кип}} = 142\text{--}143^\circ\text{C}$  (50 мм рт. ст.),  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5120$  [9] и **4-трет-бутилбензилциклопропан (3)**,  $T_{\text{кип}} = 99\text{--}101^\circ\text{C}$  (11 мм рт. ст.),  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5087$  [9] получали, как описано в работе [7]. **4-Нитробензилциклопропан (4)**,  $T_{\text{кип}} = 108\text{--}110^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.),  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5518$  [7], **2-нитробензилциклопропан (5)**,  $T_{\text{кип}} = 103\text{--}104^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.),  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5452$  [7] и **2-нитро-4,5-этилендиоксибензилциклопропан (6)**,  $T_{\text{пл}} = 87\text{--}88^\circ\text{C}$  (спирт) [10] синтезировали нитрованием соответствующих бензилциклопропанов, как описано в [7].

**Взаимодействие бензилциклопропанов 1–6 с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте (общая методика)**. К раствору 10 ммоль соответствующего бензилциклопропана в 100 мл муравьиной кислоты добавляют 12 ммоль ацетата ртути (II), перемешивают смесь в течение 1 ч при 20°C и выливают в 200 мл насыщенного раствора NaCl. Продукты реакции экстрагируют CHCl<sub>3</sub> (2×60 мл), экстракт промывают насыщенным раствором NaCl (30 мл), сушат CaCl<sub>2</sub> и после упаривания растворителя остаток хроматографируют на колонке.

Из 1,3 г (10 ммоль) **бензилциклопропана (1)** по стандартной методике получали 3,7 г смеси ртутно-органических соединений **7** и **13**. Хроматографированием на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (элюент – CCl<sub>4</sub>) выделяли 2,52 г **1-фенил-2-формилокси-4-хлормеркурбутана (7)** (с примесью 5,5% карбинола **13\***), вязкое масло. [Спектр ЯМР<sup>1</sup>H, δ, м.д. (J, Гц, CDCl<sub>3</sub>): 1.85 (м., 2H, CH<sub>2</sub>HgCl); 2.06 (м., 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>HgCl); 2.89 (дд., 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=13.6, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.1) и 2.96 (дд., 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=13.6, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.8, CH<sub>2</sub>Ph); 5.17 (м., 1H, CH–ОСНО); 7.21–7.26 (м., 3H) и 7.31–7.36 (м., 2H, CH<sub>Ar</sub>); 8.06 (с., 1H, CHO)] и 0.31 г

(8.1 %) **1-фенил-4-хлормеркурбутанола-2 (13)**,  $T_{\text{пл}} = 108\text{--}109^\circ\text{C}$ , спектр ЯМР<sup>1</sup>H, δ, м.д. (J, Гц, CDCl<sub>3</sub>): 1.75 (м., 2H, CH<sub>2</sub>HgCl); 1.94 (м., 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>HgCl); 2.39 (уш.с., 1H, OH); 2.68 (дд., 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=13.6, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2) и 2.81 (дд., 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=13.6, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=4.8, CH<sub>2</sub>Ph); 3.75 (м., 1H, CH–OH); 7.20–7.24 (м., 3H) и 7.27–7.31 (м., 2H, CH<sub>Ar</sub>). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>, вазелиновое масло): 3430 (OH). Найдено, %: 31,25 (C); 3,30 (H). C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClHgO. Вычислено, %: 31,18 (C); H 3,40 (H).

Из 1,74 г (10 ммоль) **4-изопропилбензилциклопропана (2)** аналогично получали 4,25 г смеси продуктов **8** и **14**. Хроматографированием на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (элюент – CCl<sub>4</sub>) выделяли 3,45 г **1-(4-изопропилфенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутана (8)** с примесью 6% карбинола **14\***, вязкое масло [спектр ЯМР<sup>1</sup>H, δ, м.д. (J, Гц, DMSO-d<sub>6</sub>): 1.16 (д., 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.56–1.67 (м., 2H, CH<sub>2</sub>HgCl); 1.84–2.01 (м., 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>HgCl); 2.79 (дд., 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=13.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2) и 2.84 (дд., 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=13.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=5.6, CH<sub>2</sub>Ph); 2.86 (сп., 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.97 (м., 1H, CH–ОСНО); 7.12 (д., 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.3) и 7.13 (д., 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.5, CH<sub>Ar</sub>); 8.16 (с., 1H, CHO)] и 0,36 г (8,3%) **1-(4-изопропилфенил)-4-хлормеркурбутанола-2 (14)**,  $T_{\text{пл}} = 54\text{--}55^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР<sup>1</sup>H, δ, м.д. (J, Гц, CDCl<sub>3</sub>): 1.27 (д., 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.8, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.79 (м., 2H, CH<sub>2</sub>HgCl); 1.96–2.02 (м., 1H) и 2.06–2.12 (м., 1H, + с., 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>HgCl и OH); 2.84 (дд., 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=13.5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.4) и 2.81 (дд., 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=13.5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=4.3, CH<sub>2</sub>Ar); 2.91 (сп., 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.74 (м., 1H, CH–OH); 7.14 (д., 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.3) и 7.20 (д., 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.3, CH<sub>Ar</sub>). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>, вазелиновое масло): 3420 (OH). Найдено, %: 36,66 (C); 4,39 (H). C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ClHgO. Вычислено, %: 36,54 (C); 4,48 (H).

Из 1,9 г (10 ммоль) **4-трет-бутилбензилциклопропана (3)** по общей методике получали 4,65 г продукта реакции в виде вязкого масла, из которого выкристаллизовывалось 4,1 г (86%) **1-(4-трет-бутилфенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутана (9)**,  $T_{\text{пл}} = 101\text{--}102^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР<sup>1</sup>H, δ, м.д. (J, Гц, CDCl<sub>3</sub>): 1.37 (с., 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.89 (м., 2H, CH<sub>2</sub>HgCl); 2.09 (м., 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>HgCl); 2.89 (дд., 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=13.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.3) и 2.97 (дд., 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=13.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.6, CH<sub>2</sub>Ar); 5.22 (м., 1H, CH–ОСНО); 7.17 (д., 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.2) и 7.34 (д., 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.2, CH<sub>Ar</sub>); 8.07 (с., 1H, CHO). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>, вазелиновое масло): 1720 (ОСНО). Найдено, %: 38,43 (C); 4,40 (H). C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ClHgO<sub>2</sub>. Вычислено, %: 38,38 (C); 4,51 (H).

\*По данным ЯМР<sup>1</sup>H выделенного продукта.

Из 0,9 г (5 ммоль) **4-нитробензилциклопропана (4)** аналогично получали 2,03 г продуктов сольвомеркурирования. Хроматографированием на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент –  $\text{CCl}_4$ ) выделяли 1,71 г **1-(4-нитрофенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутана (10)** с примесью 4% карбинола **15**, вязкое масло [спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 1.53–1.67 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{HgCl}$ ); 1.85–2.05 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$ ); 2.96 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.8$ ,  $^3J_{\text{HH}}=7.7$ ) и 3.08 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.8$ ,  $^3J_{\text{HH}}=4.5$ ,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ); 5.08 (м., 1H,  $\text{CH-OCHO}$ ); 7.51 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=8.2$ ) и 8.14 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=8.2$ ,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 8.15 (с., 1H,  $\text{CHO}$ )] и 0,17 г (8%) **1-(4-нитрофенил)-4-хлормеркур-бутанола-2 (15)**,  $T_{\text{пл}}=74-75^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 1.55–1.62 (м., 1H); 1.63–1.72 (м., 2H) и 1.79–1.88 (м., 1H,  $\text{CH}_2\text{HgCl}$  и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$ ); 2.77 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.5$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.2$ ) и 2.83 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.5$ ,  $^3J_{\text{HH}}=4.8$ ,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ); 3.63 (м., 1H,  $\text{CH-OH}$ ); 5.01 (д., 1H,  $^3J_{\text{HH}}=3.7$ , OH); 7.48 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=8.4$ ) и 8.14 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=8.4$ ,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , вазелиновое масло): 1520, 1350 ( $\text{NO}_2$ ), 3425 (OH). Найдено, %: 28,04 (C); 2,99 (H); 3,31 (N).  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClHgNO}_3$ . Вычислено, %: 27,92 (C); 2,81 (H); 3,26 (N).

Из 1,24 г (7 ммоль) **2-нитробензилциклопропана (5)** по общей методике получали 2,9 г смеси продуктов **11** и **16**. Хроматографированием на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент –  $\text{CCl}_4$ ) получали 2,45 г **1-(2-нитрофенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутана (11)** с примесью 6% карбинола **16**, вязкое масло. [Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 1.53–1.65 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{HgCl}$ ); 1.91–2.09 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$ ); 3.06 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.7$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.6$ ) и 3.29 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.7$ ,  $^3J_{\text{HH}}=4.6$ ,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ); 5.07 (м., 1H,  $\text{CH-OCHO}$ ); 7.48 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=7.6$ ), 7.49 (т., 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.6$ ), 7.64 (дт., 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.3$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1.8$ ) и 7.93 (дд., 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.3$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1.8$ ,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 8.06 (с., 1H,  $\text{CHO}$ )] и 0,22 г (7,3 %) **1-(2-нитрофенил)-4-хлормеркурбутанола-2 (16)**,  $T_{\text{пл}}=53-54^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 1.54–1.62 (м., 1H); 1.62–1.72 (м., 2H) и 1.78–1.88 (м., 1H,  $\text{CH}_2\text{HgCl}$  и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$ ); 2.94 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.4$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.3$ ), 2.97 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.4$ ,  $^3J_{\text{HH}}=4.6$ ,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ); 3.54 (м., 1H,  $\text{CH-OH}$ ); 4.91 (уш.с., 1H, OH); 7.45 (дт., 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.9$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1.1$ ), 7.50 (дд., 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.9$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1.1$ ), 7.62 (дт., 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.8$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1.1$ ) и 7.86 (дд., 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.9$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1.1$ ,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , вазелиновое масло): 1530, 1360 ( $\text{NO}_2$ ), 3400 (OH). Найдено, %: 28,05 (C); 2,70 (H); 3,32 (N).  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClHgNO}_3$ . Вычислено, %: 27,92 (C); 2,81 (H); 3,26 (N).

Из 1,18 г (5 ммоль) **2-нитро-4,5-этилендиоксибензилциклопропана (6)** аналогично получали 2,35 г смеси меркурпроизводных **12** и **17**. Хроматографическим разделением стандартным путем вы-

деляли 1,95 г **1-(2-нитро-4,5-этилендиоксифенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутана (12)** с примесью 4% карбинола **17**, вязкое масло [спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.84–1.95 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{HgCl}$ ); 2.05–2.19 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$ ); 2.91 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=14.4$ ,  $^3J_{\text{HH}}=9.2$ ) и 3.34 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=14.4$ ,  $^3J_{\text{HH}}=3.4$ ,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ); 4.26 (с., 2H) и 4.28 (с., 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 5.20 (м., 1H,  $\text{CH-OCHO}$ ); 6.74 (с., 1H) и 7.51 (с., 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7.96 (с., 1H,  $\text{CHO}$ )] и 0,21 г (8,5%) **1-(2-нитро-4,5-этилендиоксифенил)-4-хлормеркурбутанола-2 (17)**,  $T_{\text{пл}}=132-134^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 1.53–1.61 (м., 1H), 1.61–1.71 (м., 2H) и 1.75–1.86 (м., 1H,  $\text{CH}_2\text{HgCl}$  и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$ ); 2.86 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=14.7$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.4$ ) и 2.93 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=14.7$ ,  $^3J_{\text{HH}}=5.6$ ,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ); 3.51 (м., 1H,  $\text{CH-OH}$ ); 4.32 (м., 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.91 (уш.с., 1H, OH); 6.95 (с., 1H) и 7.51 (с., 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , вазелиновое масло): 1545, 1350 ( $\text{NO}_2$ ); 3400 (OH). Найдено, %: 29,66 (C); 2,94 (H); 2,71 (N).  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClHgNO}_5$ . Вычислено, %: 29,52 (C); 2,89 (H); 2,87 (N).

**Взаимодействие ртутноорганических соединений 8, 9, 14 с бромом в условиях бромдемеркурирования (общая методика).** К раствору 0,01 моль ртутноорганического соединения в 200 мл метанола, охлажденному до  $0-5^\circ\text{C}$ , добавляли смесь 10 г КВг и 0,04 моль брома в 80 мл метанола, перемешивали реакцию массу 4 ч и выливали в 100 мл насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Продукты реакции экстрагировали  $\text{CCl}_4$ , экстракт промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$  и, упарив растворитель, остаток хроматографировали на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент –  $\text{CCl}_4$ ).

Из 4,2 г смеси, содержащей **1-(4-изопропилфенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутан (8)** (86%) и **1-(4-изопропилфенил)-4-хлормеркурбутанола-2 (14)** (14%) по приведенной методике получали 2,56 г смеси продуктов бромдемеркурирования, разделение которой на хроматографической колонке дает 1,87 г (71%) **1-(4-изопропилфенил)-2,4-дибромбутана (18)**, вязкое масло [спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.29 (д., 6H,  $^3J_{\text{HH}}=6.6$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.05 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ); 2.68 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.3$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.6$ ) и 2.80 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.3$ ,  $^3J_{\text{HH}}=4.2$ ,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ); 2.93 (сп., 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.57 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 4.02 (м., 1H,  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2$ ); 7.16 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=7.8$ ) и 7.21 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=7.8$ ,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). Найдено, %: 46,42 (C); 5,20 (H).  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ . Вычислено, %: C 46,74 (C); 5,43 (H)] и 0,29 г (76%) **1-4-изопропилфенил)-4-бромбутанола (19)**, вязкое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.29 (д., 6H,  $^3J_{\text{HH}}=7.2$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.06 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ); 2.19 (уш.с., 1H, OH); 2.70 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.6$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.4$ ) и 2.82 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.6$ ,  $^3J_{\text{HH}}=4.2$ ,

$\text{CH}_2\text{Ar}$ ); 2.94 (сп., 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.59 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 4.03 (м., 1H,  $\text{CH}-\text{OH}$ ); 7.18 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ ) и 7.23 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ ,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , вазелиновое масло): 3420 (OH). Найдено, %: 57.31 (C); 6.95 (H).  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BrO}$ . Вычислено, %: 57.58 (C); 7.06 (H).

Из 2,35 г **1-(4-трет-бутилфенил)-2-формил-окси-4-хлормеркуробутана (9)** аналогично получили 1,74 г (97%) **1-(4-трет-бутилфенил)-2,4-дибром-**

**бутана (20)**, вязкое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.32 (с., 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 2.09 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ); 2.68 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.8$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ ) и 2.81 (дд., 1H,  $^2J_{\text{HH}}=13.8$ ,  $^3J_{\text{HH}}=4.1$ ,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ); 3.59 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 4.06 (м., 1H,  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2$ ); 7.17 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ ) и 7.37 (д., 2H,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ ,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). Найдено, %: 47.91 (C); 5.46 (H).  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ . Вычислено, %: 48.30 (C); 5.79 (H).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левина Р.Я., Костин В.Н., Тартаковский В.А. // ЖОХ. 1957. **27**. С.881.
2. Левина Р.Я., Шабаров Ю.С., Потапов В.К. // ЖОХ. 1959. **29**. С.3233.
3. Мочалов С.С., Орецькая Т.С., Карпова В.В., Шабаров Ю.С. // ЖОрХ. 1977. **13**. С.836.
4. Shabarov Yu.S., Mochalov S.S., Oretskaya T.S., Karpova V.V. // J. Organomet. Chem. 1978. **150**. P.7.
5. Бандаев С.Г., Эминазаров Ю.Х., Насыров И.М., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С. // ЖОрХ. 1988. **24**. С.733.
6. Бандаев С.Г., Эминазаров Ю.Х., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С., Зефирова Н.С. // МОХ. 1992. **5**. С.690.
7. Федотов А.Н., Трофимова Е.В., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С. // ЖОрХ. 1988. **24**. С.1413.
8. Бандаев С.Г., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С., Зефирова Н.С. // МОХ. 1992. **5**. С.604.
9. Мочалов С.С., Газзаева Р.А., Федотов А.Н., Арчegov Б.П., Трофимова Е.В., Шабаров Ю.С., Зефирова Н.С. // ЖОрХ. 2005. **41**. С.415.
10. Трофимова Е.В., Арчegov Б.П., Федотов А.Н., Газзаева Р.А., Мочалов С.С., Зефирова Н.С. // ХГС. 2009. **9**. С.1368.

Поступило в редакцию 22.09.11.

## BENZYL CYCLOPROPANE IN REACTION SOLVOMERCURATION

E.V. Trofimova, T.E. Gulov, A.N. Fedotov, S.G. Bandaev, S.S. Mochalov

(Division of Organic Chemistry)

**Benzylcyclopropanes regioselectively react with mercury (II) acetate in formic acid to give mercursolvoadducts with high yields. It was shown that formyloxygroup in homobenzyl position of 4-chloromercursubstituted arylbutanes is predisposed to easy solvolysis or nucleophilic substitution for bromine under bromodemercuration conditions.**

**Key words:** *benzylcyclopropanes, solvomercuration, mercursolvoadducts of cyclopropanes, bromodemercuration.*

**Сведения об авторах:** Трофимова Елена Валентиновна – ст. преподаватель кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Гулов Тоир Ёрович – доцент кафедры органической и биологической химии Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни, канд. хим. наук; Федотов Александр Николаевич – ст. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (fed@org.chem.msu.ru); Бандаев Сироджиддин Гадоевич – профессор Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни, докт. хим. наук; Мочалов Сергей Сергеевич – доцент кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (ssmoch@org.chem.msu.ru).