

ISSN 0044 - 460X

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Журнал ОБЩЕЙ ХИМИИ

том 84 (146)

выпуск 2

2014



Санкт-Петербург
«НАУКА»

УДК 54.01
Журнал общей химии
Выпуск 2
2014

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОКСАНОРБОРНЕНОВ, ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ НИТРО- И ТРИХЛОРМЕТИЛЬНОЙ ГРУППАМИ

© Н. А. Анисимова,¹ Е. К. Слободчикова,¹ В. М. Берестовицкая,^{1*}
А. А. Кужаева,² М. Е. Иванова,³ Т. В. Рыбалова⁴

¹Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48; e-mail: kohrgpu@yandex.ru

²Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

³Алтайский государственный аграрный университет, Барнаул

⁴Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук

Исследование реакций фурана и 2-метилфурана с 1-нитро- и 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропенами показало, что фуран реагирует по пути диеновой конденсации, а в случае 2-метилфурана процесс протекает с образованием двух типов продуктов – диенового синтеза и электрофильного замещения по атому C⁵.

Повышенный интерес к реакциям Дильса–Альдера с участием фурана в качестве диеновой компоненты связан с возможностью синтеза на их основе оксанорборненов, которые широко используются в качестве интермедиатов при конструировании аналогов природных С-нуклеозидов [1, 2], монотерпеноидов, выполняющих функции феромонов [3] и других биологически активных веществ [4, 5].

Согласно литературным данным, конденсация нитроалкенов с фураном и его гомологами может протекать в зависимости от характера заместителей в диене [6] и диенофиле [7–9] по пути диенового синтеза или электрофильного замещения по атому C² фуранового цикла. Так, при наличии в молекулах нитроалкенов электроноакцепторных заместителей (например CO₂R, CN, SO₂Ph, CCl₃, P(O)OR, CF₃) в β-положении к нитрогруппе реакции идут только по схеме диенового синтеза [9–12].

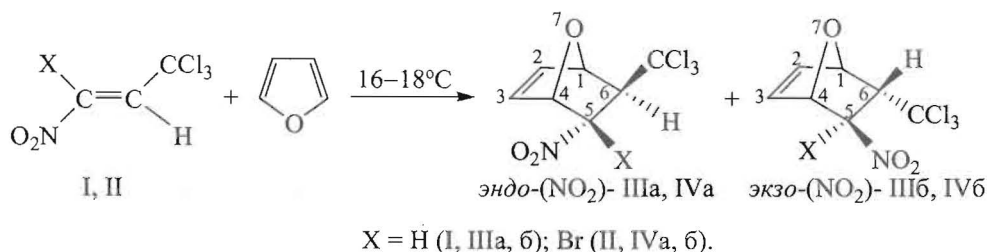
Продукты электрофильного замещения фуран образует в реакциях с нитроэтиленом [9, 13–15] и гем-бромнитроалкенами (β-бром-β-нитроэтилен-

фосфонатами и -карбоксилатами) [16–18]. Если в молекуле фурана в положении 2 находятся электронодонорные заместители (CH₃, OCH₃), то в результате реакций образуются продукты циклоприсоединения и электрофильного замещения [6].

Настоящее исследование посвящено изучению реакций вициально замещенных нитроалкенов – 1-нитро- и 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропенов (I, II) – с фураном и 2-метилфураном, а также сопоставлению их поведения с нитроэтенами, содержащими в β-положении другие электроноакцепторные заместители.

Ранее авторами работы [19] было установлено, что 1-нитро-3,3,3-трихлорпропен с фураном реагирует при комнатной температуре в течение 22 сут с образованием смеси соответствующих диастереомерных оксанорборненов.

Проведенные нами экспериментальные исследования показали, что взаимодействие нитроалкенов (I, II) с фураном протекает наиболее эффективно в мягких условиях (16–18°C, в отсутствие раствори-

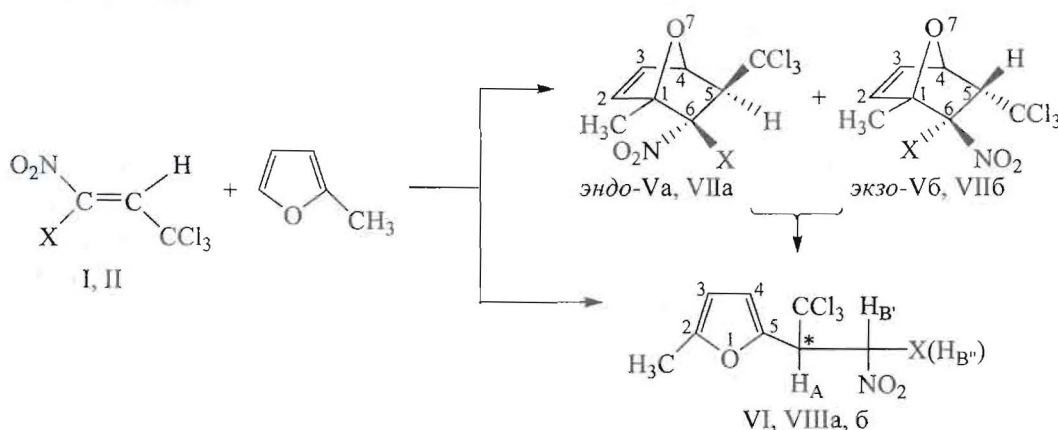


теля) и завершается образованием смесей диастереомерных *эндо*-(NO₂)-, *экзо*-(NO₂)-оксанорборненов (IIIa, б) и (IVa, б) с общим выходом 86–88%. Соотношение *эндо*- и *экзо*-изомеров при использовании нитроалкена (I) составило IIIa:IIIб = 1:1, что соответствует литературным данным [19].

Использование *гем*-бромнитроалкена (II) привело к увеличению селективности реакции, при этом соотношение оксанорборненов *эндо*-(IVa):*экзо*-(IVб) составило 6:1 соответственно. Данное соотношение в обоих случаях не изменялось в течение 19 сут (конверсия реагентов ~90%), после чего в указанных условиях наблюдалась ретро-диеновая реакция для *эндо*-изомеров (IIIa) и (IVa), что приводило к накоплению исходных нитроалкенов (I, II) в реакционной смеси. Попытка увеличения скорости реакции путем нагревания смеси исходных реагентов (1 ч, 80°C, C₆H₆) ускоряла ретро-реакцию Дильса-Альдера и, как следствие, способствовала уменьшению выхода оксанорборненов (IIIa, б, IVa, б) до 10–15%. Отметим, что *гем*-бромнитроалкен (II) в отли-

чие от *гем*-бромнитроакрилата и -фосфоната [16–18] при взаимодействии с фураном не давал продуктов электрофильного замещения.

Конденсация нитроалкенов (I, II) с 2-метилфураном протекала неоднозначно, что послужило основанием для ее тщательного изучения. Согласно литературным данным [19], взаимодействие нитроалкена (I) с 2-метилфураном (комнатная температура, 4 ч) приводило к образованию соответствующих *эндо*- и *экзо*-оксанорборненов (Va:Vб = 1:3), которые трансформировались в продукт электрофильного замещения только под действием трифторуксусной кислоты или при длительной выдержке (2 мес) реакционной смеси. Однако наблюдение за ходом реакции с использованием спектроскопии ЯМР ¹H позволило установить, что при взаимодействии нитроалкена (I) с 2-метилфураном (5 сут, 16–18°C, в отсутствие растворителя) образуются не только аддукты диенового синтеза – оксанорборнены (Va, б), но и продукт электрофильного замещения – 2,5-дизамещенный фуран (VI).



T, °C	Время, ч	Соотношение Va:Vб:VI по данным ЯМР ¹ H
20	12	1.0:2.0:0.1
20	120	1.0:1.5:0.2
20	240	2.0:1.0:0.4
20	960	4.0:1.0:0.6
80 (C ₆ H ₆)	12	5.0:1.0:5.0

Максимальная конверсия исходных соединений (~85%) наблюдается через 5 сут; в ходе реакции соотношение аддуктов постоянно изменяется. Так, *экзо*-оксанорборнен (Vб) преобладает в реакционной смеси в 1.5–2 раза в течение 5 сут, что позволяет рассматривать его как кинетически контролируемый продукт [20]. Со временем в реакци-

онной смеси наблюдается накопление термодинамически контролируемого изомера *эндо*-(Va), который является преобладающим (Va:Vб = 5:1) и при увеличении температуры реакции (80°C, C₆H₆, 5 ч). Однако попытка его выделения методом колонной хроматографии привела к образованию замещенного фурана (VI). Этот факт согласуется

литературными данными о большей лабильности *эндо*-(NO₂)-изомеров и склонности их уже в мягких условиях к реакции внутримолекулярной трансформации (ретро-диеновый синтез, раскрытие оксанорборненового кольца с образованием замещенных фуранов, оксанорборнадиенов и аренов) [22].

Бром-Бромнитроалкен (II) реагировал с 2-метилфураном в аналогичных условиях с образованием смеси *эндо*-(NO₂)- и *экзо*-(NO₂)-изомеров оксанорборнена (VIIa, б) в соотношении 10:1 и 2,5-диалкилфурана (VIIIa, б) в соотношении 1:2. По данным спектроскопии ЯМР ¹H, оксанорборнены (VIIa, б) через 10 сут полностью трансформировались в открытые формы (VIIIa, б). Отметим, что оксанорборнены (Va, б, VIIa, б) в условиях реакции превращались только в открытые формы (VI, VIIIa, б) и не подвергались вторичным процессам дегидрогалогенирования, как было показано нами ранее для оксанорборненов, содержащих вместо трихлорметильной группы карбоксилатную или фосфонатную функции [10, 16, 18]. Отсутствие вторичных внутримолекулярных процессов (и прежде всего дегидрогалогенирования), по-видимому, можно объяснить более мягкими условиями реакции и другой электронной природой трихлорметильной группы по сравнению с алкоксикарбонильной и диалкоксифосфорильной [23]. Осуществление реакции нитроалкена (II) с 2-метилфураном при нагревании в бензоле (5 ч) привело к образованию исключительно фуранов (VIIIa, б) в соотношении 1:1.

Тот факт, что образующиеся в рассматриваемых реакциях оксанорборнены (Va, б, VIIa, б) при уве-

личении выдержки реакционной смеси, а также при попытке их выделения на силикагеле превращаются в открытые формы (VI, VIIIa, б), свидетельствует, по-видимому, о том, что последние являются результатом раскрытия неустойчивых стерически перегруженных оксанорборненов; логично, что такой маршрут реакции характерен для 2-метилфурана.

Строение синтезированных соединений (IIIa, б–VIIIa, б) установлено совокупностью методов ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии с применением гетероядерных корреляционных экспериментов (¹H–¹³C HMQC, ¹H–¹³C HMBC) и рентгеноструктурного анализа.

В спектрах ЯМР ¹H циклические (оксанорборнены) и открытые (замещенные фураны) формы наиболее четко отличаются по сигналам протонов метильных групп, которые проявляются в форме синглетов и не перекрываются в поле спектра с другими сигналами. У оксанорборненов метильные группы, располагающиеся у базового *sp*³-гибридного атома углерода, имеют химические сдвиги 1.58 и 1.84 м. д., а метильные группы открытых форм, находящиеся при связи C=C фурана, закономерно резонируют в более слабом поле (2.20 и 2.29 м. д.).

Спектры ЯМР ¹H оксанорборненов (III–V, VII) содержат сигналы всех протонов цикла, а именно – базовых (H¹, H⁴), олефиновых (H², H³) и метиновых (H⁵⁽⁶⁾ NO₂, H⁶⁽⁵⁾ CCl₃). Базовые протоны (H¹, H⁴) вследствие соседства с электроотрицательным мостиковым кислородом имеют слабополюсные сигналы в диапазоне 5.11–5.38 (H¹) и 5.36–5.79 м. д. (H⁴) (рис. 1, табл. 1, 2).

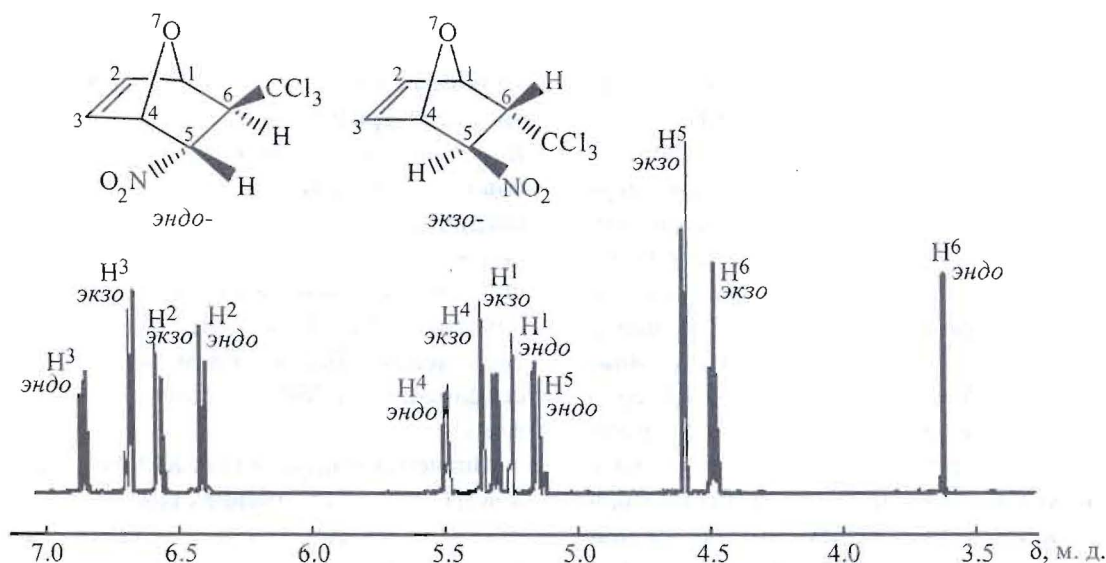
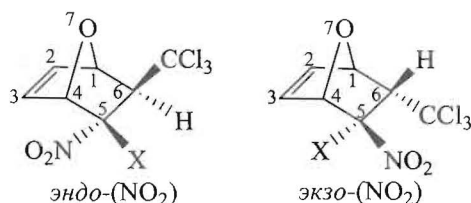


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров соединения (IIIa, б), снятый сразу после завершения реакции.

Таблица 1

Данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C нитрооксанорборненов (IIIa, б, IVa, б)

№	X	Выход, % (а:б)	Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц)						Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. ^a					
			H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶
IIIa	H	88 (1:1)	5.23 д. д $^4J_{\text{H}^1\text{H}^3}$ 1.93 $^3J_{\text{H}^1\text{H}^6}$ 1.86	6.43 д. д $^4J_{\text{H}^2\text{H}^4}$ 1.27	6.85 д. д $^4J_{\text{H}^3\text{H}^1}$ 1.93	5.49 д. т $^4J_{\text{H}^4\text{H}^2}$ 1.27	5.13 д. д $^3J_{\text{H}^5\text{H}^6}$ 3.97	3.61 д $^3J_{\text{H}^6\text{H}^5}$ 3.97 $^3J_{\text{H}^6\text{H}^1}$ 1.86	83.10	134.06	139.70	80.02	84.46	64.52
IIIб	H		5.30 д $^4J_{\text{H}^1\text{H}^3}$ 1.67 $^3J_{\text{H}^1\text{H}^6}$ 4.12	6.59 д. д $^4J_{\text{H}^2\text{H}^4}$ 1.92	6.69 д. д $^4J_{\text{H}^3\text{H}^1}$ 1.67	5.36 т $^4J_{\text{H}^4\text{H}^2}$ 1.92	4.59 д. д $^3J_{\text{H}^5\text{H}^6}$ 4.63	4.50 т $^3J_{\text{H}^6\text{H}^5}$ 4.63 $^3J_{\text{H}^6\text{H}^1}$ 4.12	86.21	133.63	137.63	80.83	87.44	64.16
IVa	Br	86 (6:1)	5.34 д. д $^4J_{\text{H}^1\text{H}^3}$ 1.62 $^3J_{\text{H}^1\text{H}^6}$ 1.83	6.46 д. д $^4J_{\text{H}^2\text{H}^4}$ 1.86	6.87 д. д $^4J_{\text{H}^3\text{H}^1}$ 1.62	5.49 т $^3J_{\text{H}^4\text{H}^2}$ 1.86	—	3.84 с	84.62	135.30	141.06	89.90	89.57	65.71
IVб	Br		5.38 д. д $^3J_{\text{H}^1\text{H}^6}$ 3.99 $^4J_{\text{H}^1\text{H}^3}$ 1.53	6.62 д. д $^4J_{\text{H}^2\text{H}^4}$ 1.98	6.85 д. д $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$ 5.78	5.79 д. д $^4J_{\text{H}^4\text{H}^2}$ 1.98	—	4.68 д $^3J_{\text{H}^6\text{H}^1}$ 3.99	—	—	—	—	—	—

Примечание. а) Сигнал атома углерода фрагмента CCl_3 ; δ , м. д.: 98.22 (IIIa), 96.21 (IIIб), 97.85 (IVa).

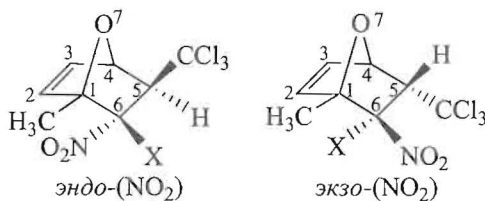
Принадлежность полученных соединений к *эндо*- или *экзо*-ряду определяли на основании аналитических критериев, описанных в литературе для структурно однотипных соединений [10, 24–26]. Одним из таких критериев является значение химического сдвига нитрометинового протона $\text{H}^{5(6)}$. Различие в величинах химических сдвигов указанного протона в *эндо*-(NO_2)- и *экзо*-(NO_2)-изомерах обусловлено его неодинаковым расположением в пространстве относительно магнитно анизотропной связи $\text{C}=\text{C}$ цикла. Как следует из данных табл. 1 и рис. 2, в *эндо*-изомере протон H^5 имеет большие значения химического сдвига (5.13 м. д.) и вицинальной константы $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5}$ 4.74 Гц, что закономерно соответствует его *экзо*-ориентации в соединении (IIIa). Меньшие значения химического сдвига (4.59 м. д.) и КССВ ($^3J_{\text{H}^4\text{H}^5}$ 0.56 Гц) этого протона отвечают *эндо*-(H^5)-расположению в соединении (IIIб), что согласуется с литературными данными для бициклических структур [27].

Метиновые протоны H^6 в соединениях (IIIa, б, IVa, б) и H^5 в соединениях (Va, б, VIIa, б) резонируют в диапазоне 3.61–4.68 м. д. В оксанорборненах (IIIa, б, IVa, б) сигнал протона H^6 связан вицинальными константами с протоном H^1 , которые также характеризуют его пространственную ориентацию. Сигналы с меньшими значениями химических сдвигов и КССВ [3.61 м. д. и $^3J_{\text{H}^1\text{H}^6}$ 1.86 Гц для соединения (IIIa) и 3.84 м. д. для соединения (IVa)] соответствуют *эндо*-положению этого протона, а сигналы с большими значениями химических сдвигов и КССВ [4.50 м. д. с $^3J_{\text{H}^1\text{H}^6}$ 4.12 Гц для соединения (IIIб) и 4.68 м. д. с $^3J_{\text{H}^1\text{H}^6}$ 3.99 Гц для соединения (IVб)] — соответственно *экзо*-положению.

Значения вицинальных КССВ метиновых протонов (H^5 , H^6) в соединениях (IIIa, б, Va, б) [$^3J_{\text{H}^5\text{H}^6}$ 3.97 и 4.63 Гц] соответствуют *транс*-расположению этих протонов, характерному для геометрии структурно однотипных веществ [27, 28].

Таблица 2

Данные спектров ЯМР ^1H нитрооксанорборненов (Va, б, VIIa, б)



№	X	Соотношение a:b ^a	Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц)					
			CH_3	H^2	H^3	H^4	H^5	H^6
Va	H	1:2	1.81 с	6.82 д. д. $^4J_{\text{H}^2\text{H}^4}$ 1.85	6.21 д	5.11 д $^4J_{\text{H}^4\text{H}^2}$ 1.85	3.72 д	4.81 д
Vб	H		1.56 с	6.67 д. д. $^4J_{\text{H}^2\text{H}^4}$ 1.68	6.32 д	5.22 д. д. $^4J_{\text{H}^4\text{H}^2}$ 1.68 $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5}$ 4.11	4.51 д. д. $^3J_{\text{H}^5\text{H}^4}$ 4.11	4.64 д
VIIa	Br		1.85 с	6.60 м	6.05 м	5.25 м	3.74 м	—
VIIб	Br	10:1	1.59 с	6.59 м	6.25 м	5.30 м	4.35 м	—

Примечание. а) Соединения (Va, б, VIIa, б) зафиксированы спектрально; соотношение a:b в реакционной смеси через 5 сут.

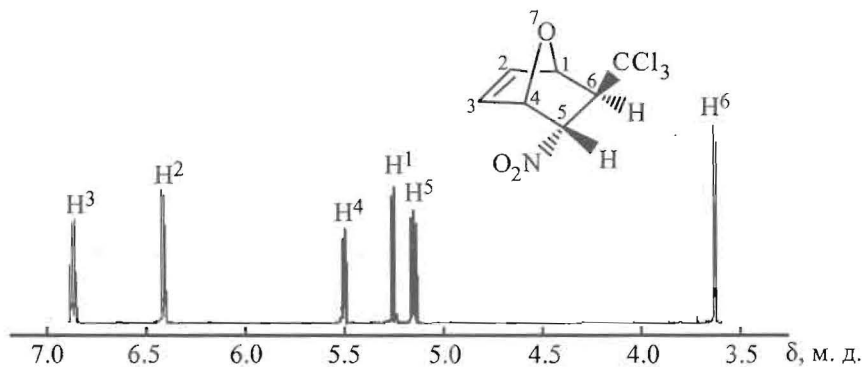


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) *эндо*-изомера соединения (IIIa).

Наряду с названными аналитическими критериями чувствительными к стереохимическому строению являются и олефиновые протоны у связи $\text{C}^2=\text{C}^3$ цикла для *эндо*-(NO_2)- и *экзо*-(NO_2)-изомеров. Олефиновые протоны H^2 и H^3 оксанорборненов (IIIa, б-Va, б, VIIa) проявляются в диапазоне 6.05–6.87 м. д. с характерными значениями вицинальных констант $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$ 5.62–5.78 Гц. Как и в случае ранее описанных норборненов [25, 26], большее значение разницы химических сдвигов этих протонов соответствует *эндо*-ориентации нитрогруппы; в нашем случае $\Delta\text{H}^2\text{H}^3$ для *эндо*-изомеров (IIIa-Va, VIIa) составляет 0.41–0.61 м. д, а

для *экзо*-изомеров (IIIб-Vб, VIIб) соответственно – $\Delta\text{H}^2\text{H}^3$ 0.10–0.35 м. д.

Полученные нами физико-химические характеристики для соединений (IIIa, б) в целом близки таковым для образцов, приведенных в литературе [19].

В спектрах ЯМР ^1H оксанорборненов (Va, б, VIIa, б), содержащих метильную группу у базового атома углерода C^1 , наблюдается различное проявление сигналов группы CH_3 – 1.56 и 1.59 м. д. для *экзо*-(Vб, VIIб), 1.81 и 1.85 м. д. для *эндо*-(Va, VIIa) изомеров (табл. 2). Слабопольное смещение сигнала для последних, по-видимому,

можно объяснить пространственной близостью метильной и нитрогрупп в области складчатости цикла.

В соединениях (IIIa, б, IVa, б) сигналы протонов H^1 и H^3 ; H^2 и H^4 связаны между собой дальними КССВ [28] со значениями 1.27–1.98 и 1.62–1.93 Гц соответственно. Наличие CH_3 -группы у атома углерода C^1 в соединениях (Va, б, VIIa, б) объясняет отсутствие таковой для сигнала протона H^3 , что свидетельствует о правильности идентификации сигналов протонов у базового атома C^4 и олефиновых протонов цикла.

Правильность отнесения метиновых и олефиновых протонов оксанорборненового кольца в молекулах оксанорборненов (IIIa, б, IVa, б) подтверждена методом двумерной гетероядерной корреляционной спектроскопии 1H - ^{13}C HMQC. Так, в спектре 1H - ^{13}C HMQC соединения (IVa) (рис. 3) наблюдается взаимосвязь сигналов базовых протонов H^1 (5.34 м. д.) и H^4 (5.49 м. д.) с атомами углерода C^1 (84.62 м. д.) и C^4 (89.90 м. д.) соответственно, метинового протона H^6 (3.84 м. д.) с атомом C^6 (65.71 м. д.), олефиновых протонов H^2 (6.46 м. д.) и H^3 (6.87 м. д.) с атомами C^2 (135.30 м. д.) и C^3 (141.06 м. д.) соответственно.

Анализ спектра 1H - ^{13}C HMBC соединения (IVa) (рис. 4) позволил правильно идентифицировать

сигналы метинового и олефиновых протонов цикла, так как в нем прослеживается корреляция между сигналами протона H^2 (6.46 м. д.) и атомами C^1 (84.62 м. д.), C^2 (135.30 м. д.), C^3 (141.06 м. д.); протоном H^3 (6.87 м. д.) и атомами C^4 (89.90 м. д.), C^1 (84.62 м. д.), C^3 (141.06 м. д.), C^2 (135.30 м. д.); протоном H^1 (5.34 м. д.) и атомами углерода трихлорметильной группы (97.85 м. д.), C^1 (84.62 м. д.), C^2 (135.30 м. д.), протоном H^4 (5.49 м. д.) и атомами C^4 (89.90 м. д.), C^1 (84.62 м. д.), C^3 (141.06 м. д.).

Аналогичный подход с использованием двумерных спектров был применен и при анализе спектров ЯМР 1H - ^{13}C для соединений (IIIa, б, IVб).

ИК спектры оксанорборненов (IIIa, б, IVa, б) и замещенных фуранов содержат полосы поглощения нитрогруппы в областях (1560–1575, 1345–1373 cm^{-1}).

Полная информация о тонкой структуре синтезированных оксанорборненов в твердой фазе получена при изучении строения одного из представителей ряда – вещества (IVa) – методом рентгеноструктурного анализа. Пространственное строение молекулы показано на рис. 5, геометрические параметры представлены в табл. 3–5. Бициклический фрагмент имеет обычную для норборненов геометрию: пятичленные циклы в нем имеют конформа-

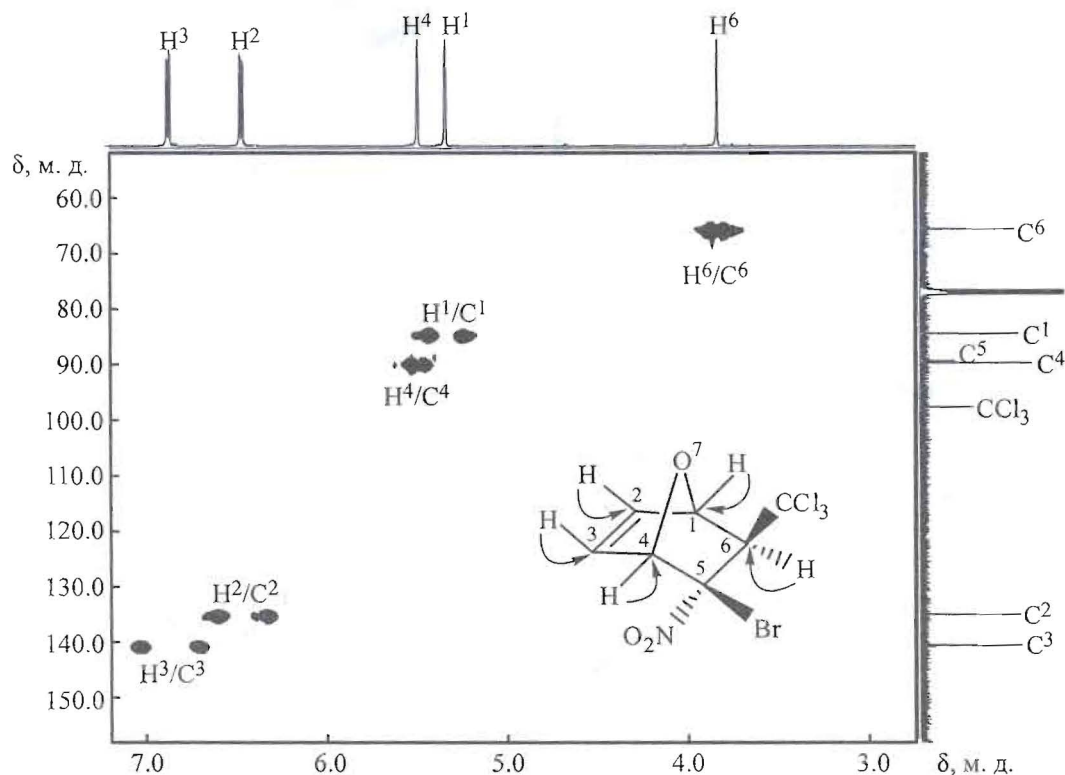


Рис. 3. Спектр 1H - ^{13}C HMQC ($CDCl_3$) соединения (IVa).

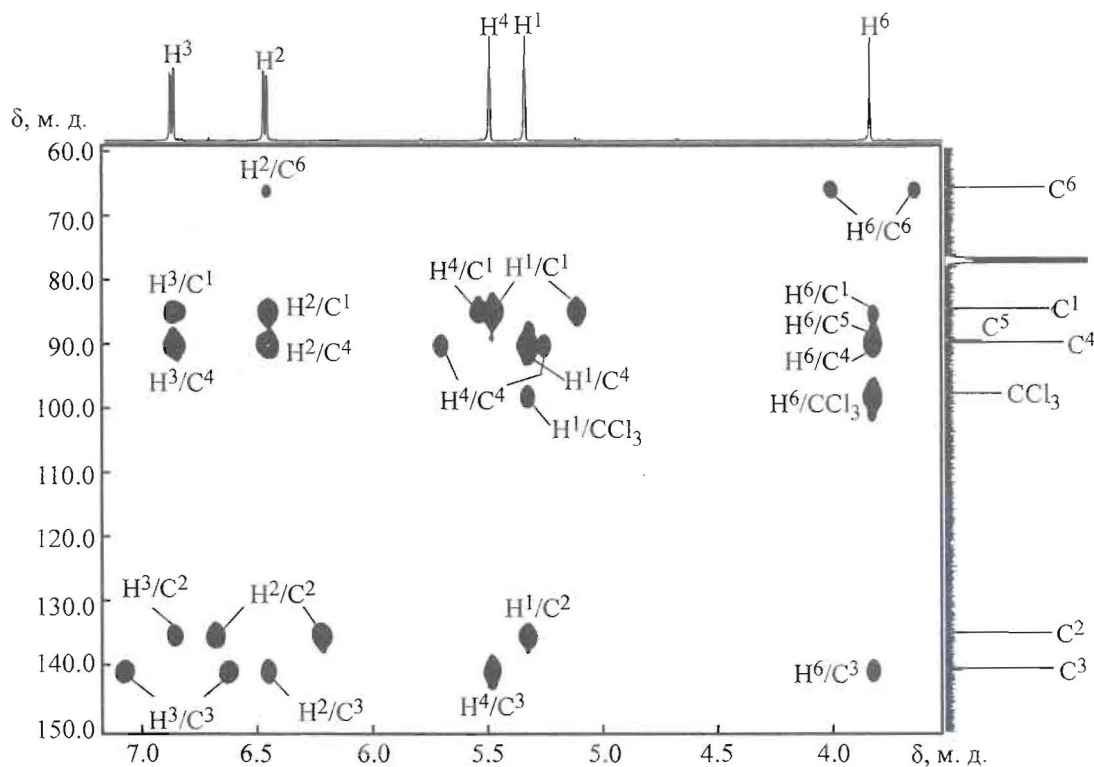


Рис. 4. Спектр ^1H - ^{13}C HMBC (CDCl_3) соединения (IVa).

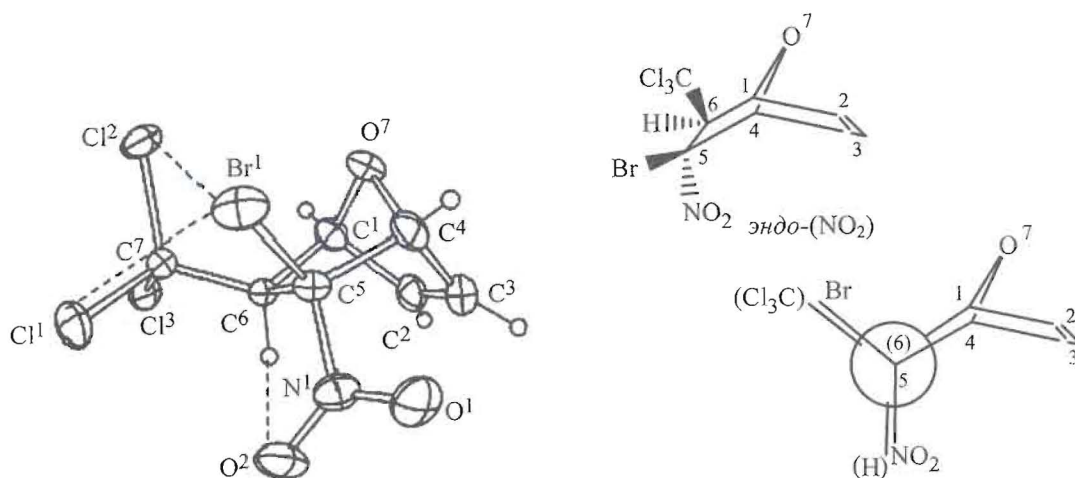


Рис. 5. Геометрия молекулы соединения (IVa) в кристалле. Пунктиром показаны слабая внутримолекулярная водородная связь типа $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ и сокращенные контакты типа $\text{Br}\cdots\text{Cl}$.

ию конверта O^7 , шестичленный – конформацию днны.

Объемный трихлорметильный заместитель при атоме C^6 и атом брома при атоме C^5 имеют диекваториальную ориентацию, а нитрогруппа при атоме C^5 – аксиальную [торсионные углы $\text{C}^6\text{C}^5\text{Br}^1 - 10.7(3)^\circ$ и $\text{C}^7\text{C}^6\text{C}^5\text{N}^1 - 111.4(2)^\circ$ (рис. 5)]. вдоль связи C^5-C^6 реализуется заслоненная конформация [торсионный угол $\text{C}^1\text{C}^6\text{C}^5\text{C}^4 - 5.9(2)^\circ$]. двойная связь $\text{C}^2=\text{C}^3$ в молекуле (IVa) не скручена

[торсионный угол $\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^3\text{C}^4 - 0.9(3)^\circ$ и длина связи $\text{C}^2=\text{C}^3 1.316(4) \text{ \AA}$] Геометрические параметры трихлорметильной и нитрогрупп оксанорборненового фрагмента обычные. В Кембриджской базе структурных данных [29–31] наиболее близким аналогом исследуемого нами соединения (IVa) является 1,4-диметил-5-экзо-нитро-6-эндо-(трихлорметил)-7-оксабицикло[2.2.1]гепт-2-ен (модельное соединение) [19]. Максимальные отличия между модельным и соединением (IVa) наблюдаются для длин

Таблица 3

Длины связей (Å) в молекуле соединения (IVa)

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Br ¹ -C ⁵	1.934(2)	C ² -C ³	1.316(4)	C ⁶ -H ⁶	0.98
O ¹ -N ¹	1.217(3)	C ⁴ -H ⁴	0.98	C ² -H ²	0.93
N ¹ -C ⁵	1.524(3)	C ³ -H ³	0.93	Cl ² -C ⁷	1.773(2)
C ⁶ -C ¹	1.571(3)	Cl ¹ -C ⁷	1.760(2)	O ⁷ -C ⁴	1.424(4)
Cl ³ -C ⁷	1.785(2)	O ² -N(1)	1.201(3)	C ⁴ -C ³	1.504(4)
O ⁷ -C ¹	1.437(3)	C ⁴ -C ⁵	1.554(4)	C ¹ -C ²	1.509(3)
C ⁵ -C ⁶	1.550(3)	C ⁶ -C ⁷	1.530(3)	C ¹ -H ¹	0.98

Таблица 4

Валентные углы (град) в молекуле соединения (IVa)

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C ¹ O ⁷ C ⁴	96.58(18)	O ¹ N ¹ O ²	125.0(2)	O ¹ N ¹ C ⁵	115.6(2)
O ² N ¹ C ⁵	119.4(2)	O ⁷ C ⁴ C ⁵	98.0(2)	O ⁷ C ⁴ C ³	102.6(2)
C ⁵ C ⁴ C ³	108.0(2)	Br ¹ C ⁵ N ¹	104.74(15)	Br ¹ C ⁵ C ⁴	108.68(15)
Br ¹ C ⁵ C ⁶	118.39(16)	N ¹ C ⁵ C ⁴	110.7(2)	N ¹ C ⁵ C ⁶	112.01(16)
C ⁴ C ⁵ C ⁶	102.32(18)	C ⁵ C ⁶ C ¹	99.07(16)	C ⁵ C ⁶ C ⁷	121.75(18)
C ¹ C ⁶ C ⁷	112.90(17)	O ⁷ C ¹ C ⁶	101.50(17)	O ⁷ C ¹ C ²	102.16(19)
C ⁶ C ¹ C ²	105.16(18)	C ¹ C ² C ³	105.5(2)	C ⁴ C ³ C ²	106.1(2)
Cl ¹ C ⁷ Cl ²	109.77(12)	Cl ¹ C ⁷ Cl ³	107.01(12)	Cl ¹ C ⁷ C ⁶	112.59(15)
Cl ² C ⁷ Cl ³	106.67(12)	Cl ² C ⁷ C ⁶	113.83(15)	Cl ³ C ⁷ C ⁶	106.52(15)
O ⁷ C ⁴ H ⁴	115	C ⁵ C ⁴ H ⁴	115	C ³ C ⁴ H ⁴	115
C ⁵ C ⁶ H ⁶	107	C ¹ C ⁶ H ⁶	107	C ⁷ C ⁶ H ⁶	107
O ⁷ C ¹ H ¹	115	C ⁶ C ¹ H ¹	115	C ² C ¹ H ¹	115
C ¹ C ² H ²	127	C ³ C ² H ²	127	C ⁴ C ³ H ³	127
C ² C ³ H ³	127				

связей C⁴-C⁵ и C³-C⁴, равных 1.554(4) и 1.505(4) Å в соединении (IVa) и 1.589 и 1.472 Å в модельном соединении. Кроме того, аналогично модельному соединению трихлорметильная группа в соединении (IVa) заторможена по отношению к связи C⁵-C⁶, торсионный угол C⁵C⁶C⁷Cl² равен 68.8(2)°. Ориентация нитрогруппы определяется торсионным углом O¹N¹C⁵C⁴ равным 37.9(2)°.

Молекулярная структура соединения (IVa) характеризуется внутримолекулярной водородной связью C⁶H⁶...O²N¹O¹ [с расстояниями H...O 2.38, C...O 2.795(3) Å и углом CNO 105°] и сокращенными контактами между атомом брома и атомами хлора (Cl¹, Cl²) трихлорметильной группы {с расстоя-

ниями Br¹...Cl¹ 3.396(1) и Br¹...Cl² 3.417(1) Å, суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Cl...Br [32] 3.63 Å}.

Молекулы оксанорборнена (IVa) образуют между собой цепочки (вдоль оси *a*) за счет водородных связей между метиновым атомом водорода у атома углерода C¹ одной молекулы и атомом кислорода нитрогруппы другой молекулы C¹H...O¹ [с расстояниями H...O 2.53, C...O 3.312 (3) Å и углом CNO 137°] (рис. 6).

Кроме этих внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристалле наблюдаются двойные укороченные контакты молекул (IVa) между атомом брома одной цепочки и атомом хлора трихлорметиль-

Таблица 5

Торсионные углы (τ), в молекуле соединения (IVa)

Угол	τ	Угол	τ	Угол	τ
$C^1O^7C^4C^5$	-62.5(2)	$C^1O^7C^4C^3$	48.1(2)	$C^4O^7C^1C^6$	59.9(2)
$C^4O^7C^1C^2$	-48.5(2)	$O^1N^1C^5Br^1$	-79.1(2)	$O^1N^1C^5C^4$	37.9(3)
$O^1N^1C^5C^6$	151.4(2)	$O^2N^1C^5Br^1$	99.6(2)	$O^2N^1C^5C^4$	-143.4(2)
$O^2N^1C^5C^6$	-29.9(3)	$O^7C^4C^5Br^1$	-84.4(19)	$O^7C^4C^5N^1$	161.1(18)
$O^7C^4C^5C^6$	41.6(2)	$C^3C^4C^5Br^1$	169.45(18)	$C^3C^4C^5N^1$	55.0(3)
$C^3C^4C^5C^6$	-64.6(2)	$O^7C^4C^3C^2$	-30.5(3)	$C^5C^4C^3C^2$	72.4(3)
$Br^1C^5C^6C^1$	113.53(16)	$Br^1C^5C^6C^7$	-10.7(3)	$N^1C^5C^6C^1$	124.44(19)
$N^1C^5C^6C^7$	111.4(2)	$C^4C^5C^6C^1$	-5.9(2)	$C^4C^5C^6C^7$	-130.1(2)
$C^5C^6C^1O^7$	-31.38(19)	$C^5C^6C^1C^2$	74.8(2)	$C^7C^6C^1O^7$	98.9(2)
$C^7C^6C^1C^2$	-155.03(19)	$C^5C^6C^7Cl^1$	-56.9(2)	$C^5C^6C^7Cl^2$	68.8(2)
$C^5C^6C^7Cl^3$	-173.93(15)	$C^1C^6C^7Cl^1$	-174.49(14)	$C^1C^6C^7Cl^2$	48.7(2)
$C^1C^6C^7Cl^3$	68.52(18)	$O^7C^1C^2C^3$	31.7(3)	$C^6C^1C^2C^3$	-74.0(3)
$C^1C^2C^3C^4$	-0.9(3)	$C^4O^7C^1H^1$	-175	$H^4C^5Br^1$	39
$C^1O^7C^4H^4$	174	$H^4C^1C^5C^6$	165	$O^7C^4C^3H^3$	149
$H^4C^4C^5N^1$	-76	$H^4C^4C^3C^2$	-157	$H^4C^4C^3H^3$	23
$C^5C^4C^3H^3$	-108	$N^1C^5C^6H^6$	-13	$C^4C^5C^6H^6$	106
$Br^1C^5C^6H^6$	-135	$C^7C^6C^1H^1$	-27	$H^6C^6C^1O^7$	-143
$C^5C^6C^1H^1$	-157	$H^6C^6C^1H^1$	92	$H^6C^6C^7Cl^1$	67
$H^6C^6C^1C^2$	-37	$H^6C^6C^7Cl^3$	-50	$O^7C^1C^2H^2$	-148
$H^6C^6C^7Cl^2$	-167	$H^1C^1C^2C^3$	158	$H^1C^1C^2H^2$	-22
$C^6C^1C^2H^2$	106	$H^2C^2C^3C^4$	179	$H^2C^2C^3H^3$	-1
$C^1C^2C^3H^3$	179				

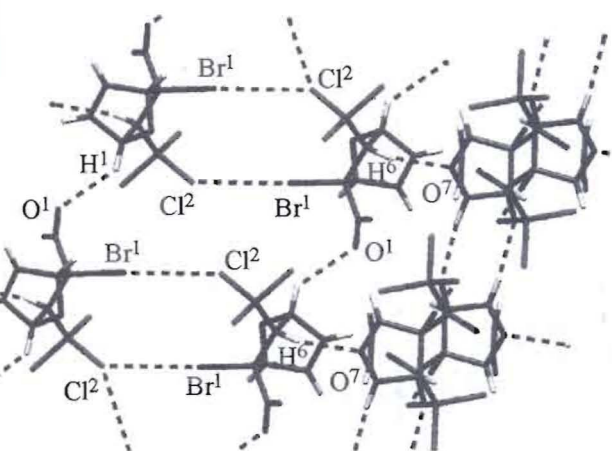


Рис. 6. Фрагмент упаковки соединения (IVa) в кристалле. Индикатором показаны межмолекулярные водородные связи $C^1H^1 \cdots O^1NO$, $C^6H^6 \cdots O^7$ и межмолекулярные контакты типа $\cdots Cl^2$.

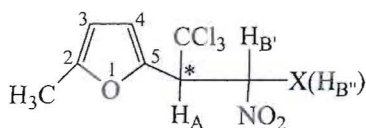
ной группы другой цепочки [с расстояниями $Br^1 \cdots Cl^2$ 3.454(1) Å], приводящие к формированию димерных пар (рис. 6).

Водородно-связанные цепочки димеров образуют трехмерную паркетообразную упаковку за счет слабых межмолекулярных водородных связей метинового протона у C^6 и мостикового атома кислорода O^7 $C^6H^6 \cdots O^7$ [с расстояниями $H \cdots O$ 2.36, $C \cdots O$ 3.295 (3) Å и углом CHO 160°].

При анализе строения 2,5-дизамещенных фуранов (VI, VIIa, б) в качестве модельных использовали структурно однотипные соединения [16–18]. Спектры ЯМР 1H веществ (VI, VIIa, б) (табл. 6) содержат сигналы протонов фуранового кольца в диапазоне 5.99–6.52 м. д. с характерными вицинальными константами $^3J_{H^3H^4}$ 3.20–3.36 Гц в виде узких дублетов и расщепленные сигналы метиновых и метиленовых протонов насыщенной части молеку-

Таблица 6

Данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C 2,5-диалкилзамещенных фуранов (VI, VIIa, б)^а



№	X	Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц)					Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), $\delta_{\text{с}}$, м. д.							
		H^4	H^3	H_A	$\text{H}_\text{B}', \text{H}_\text{B}''$	CH_3	C^2	C^3	C^4	C^5	$\underline{\text{CH}}_\text{A}$	$\underline{\text{CH}}_\text{B}$	$\underline{\text{CH}}_3$	$\underline{\text{CCl}}_3$
VI	H	6.43 д	5.99 д	4.72 д. д $J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}') 9.69$ $J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}'') 3.79$	5.07 д. д, 5.20 д. д $J(\text{H}_\text{B}'\text{H}_\text{A}) 9.69, J(\text{H}_\text{B}''\text{H}_\text{A}) 3.79$ $J(\text{H}_\text{B}'\text{H}_\text{B}'') 13.86$	2.28 с	144.11	107.12	113.20	153.89	57.09	75.11	13.71	98.23
VIIa	Br	$J_{\text{H}^3\text{H}^4} 3.20$ 6.52 д	6.02 д	5.02 д $J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}') 7.63$	6.69 д $J(\text{H}_\text{B}'\text{H}_\text{A}) 7.63$	2.31 с	144.04	106.92	114.32	153.71	62.29	78.95	13.72	96.41
VIIIб	Br	$J_{\text{H}^3\text{H}^4} 3.36$ 6.45 д	5.99 д	4.73 д $J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}') 6.71$	6.61 д $J(\text{H}_\text{B}'\text{H}_\text{A}) 6.71$	2.29 с	142.47	107.34	113.83	154.32	62.88	76.55	13.72	96.79
		$J_{\text{H}^3\text{H}^4} 3.36$												

Примечание. а) Для соединений (VIIa, б) соотношение изомеров составляет а:б = 1:1.

лы.
В соединении (VI) протоны метиновой и метиленовой групп за счет магнитной неэквивалентности протонов H_B' , H_B'' образуют трехспиновую систему;

сигнал метинового протона H_A (4.72 м. д.) расщеплен от взаимодействия с протонами H_B' , H_B'' (5.07 и 5.20 м. д. соответственно), величины вицинальных констант имеют значения $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}') 9.69$ и $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}'')$

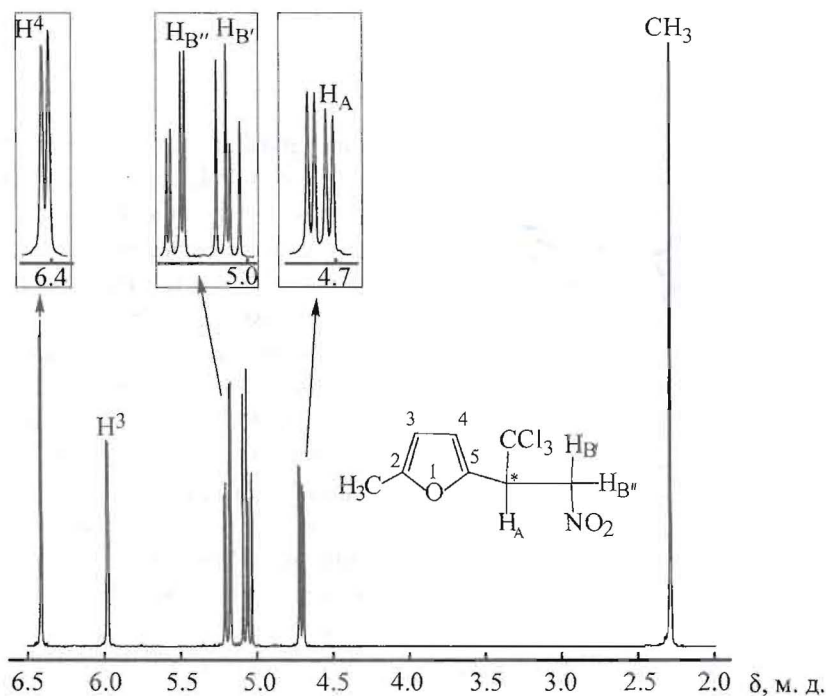


Рис. 7. Спектр ЯМР ^1H 2-метил-5-[2-нитро-1-(трихлорметил)этил]фурана (VI) в CDCl_3 .

7.9 Гц (рис. 7).

Спектр ЯМР ^1H вещества (VIII) содержит двойной набор сигналов протонов всех структурных фрагментов молекулы, что свидетельствует об образовании этого соединения в виде двух диастереомеров (VIIIa) и (VIIIб) в соотношении 1:1, однако при хроматографировании на силикагеле их соотношение изменяется. Метиновые протоны H_A , H_B в спектре ЯМР ^1H образуют двухспиновую систему и проявляются в виде дублетов; протоны H_A резонируют при 5.02 и 4.73 м. д., протоны H_B под влиянием нитрогруппы и атома брома смещаются в более слабое поле и резонируют в области 6.69–6.61 м. д. с характерными вицинальными КССВ при 7.63 и 6.71 Гц [32].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C – $\{^1\text{H}\}$ ^1H – ^{13}C НМРС, ^1H – ^{13}C НМБС регистрировали на спектрометре Jeol JNM-EX400A с рабочими частотами 100.52 (^{13}C) и 499.78 МГц (^1H) в дейтерохлороформе- d_1 с использованием остаточного сигнала недеитерированного растворителя как внутреннего стандарта. ИК спектры получены на Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в хлороформе. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C – $\{^1\text{H}\}$ ^1H – ^{13}C НМРС, ^1H – ^{13}C НМБС и ИК выполняли в Центре коллективного пользования спектроаналитического центра Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена.

Выделение индивидуальных эндо- и экзо-изомеров осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле марки Chemapol 100/200 с использованием растворителей по методике [33]. Анализ методом ТСХ осуществляли на пластинках Silufol-254 в смеси гексан–ацетон (3:2), проявление УФ светом. Соотношение эндо- и экзо-диастереомеров определяли с помощью спектроскопии ЯМР до проведения колоночной хроматографии.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла соединения (IVa) проведен в отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования на базе Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Рентгеноструктурный эксперимент проводили при 296(2) К на дифрактометре Bruker Карра PREX II (MoK α -излучение, графитовый монокристалл, CCD-детектор, максимальный угол 2θ 58.9°). Монокристаллы соединения (IVa) выращены из

ацетона, моноклинные: a 7.2649(3), b 9.9098(4), c 15.2604(6) Å, β 90.506(2)°, V 1098.61(8) Å³, пространственная группа $P2_1/n$, Z 4, $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrCl}_3\text{NO}_3$, $d_{\text{выч}}$ 2.040 г/см³, μ 4.45 мм⁻¹, размер образца 0.52×0.32×0.26 мм. Измеряли интенсивности 3231 независимых отражений. Введена поправка на поглощение по программе SADABS (трансмиссия 0.2054–0.3905). Структуру расшифровали прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнили в анизотропно-изотропном (для H) приближении по программе SHELXL-97. Позиции водородов рассчитаны геометрически, параметры атомов H уточняли в изотропном приближении, в модели наездника. Окончательные параметры уточнения: wR_2 0.0946, S 1.041, 136 параметров уточнения (R 0.0483 для 2560 $F > 4$). Атомные координаты, длины связей и углы депонированы в Кембриджскую базу структурных данных [29] (CCDC 874994).

Исходные нитроалкен (I) и гем-бромнитроалкен (II) получали по методикам, приведенным в работах [34, 35] и [36, 37] соответственно.

5-Нитро-6-трихлорметил-7-оксабицикло-[2.2.1]гепт-2-ены (IIIa, б). а. Смесь 3.00 г (0.016 моль) 1-нитро-3,3,3-трихлорпропена (I) и 1.31 г (1.4 мл, 0.02 моль) фурана выдерживали при 16–18°C 19 сут, затем хроматографировали на силикагеле и из гексановой фракции выделяли 0.24 г (8%) нитроалкена (I). Из фракции, вымываемой четыреххлористым углеродом (100 мл), выделяли 3.58 г (88%) оксанорборнена (IIIa, б) в соотношении 1:1. Повторным хроматографированием смеси изомеров (IIIa, б) из первой фракции (100 мл) получали оксанорборнен (IIIa), т. пл. 62–64°C {т. пл. 64–64.5°C (пентан:эфир = 20:1) [19]}. Из фракции, вымываемой второй порцией четыреххлористого углерода (50 мл), получали смесь оксанорборненов (IIIa, б). Из третьей фракции (100 мл) выделяли оксанорборнен (IIIб), т. пл. 70–71°C {т. пл. 69–71°C (пентан:эфир = 20:1) [19]}. Найдено, %: C 32.44, 32.47; H 2.28, 2.31; N 5.40, 5.44. $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 32.50; H 2.32; N 5.42.

б. К раствору 3.00 г (0.016 моль) нитроалкена (I) в 10 мл абсолютного бензола прибавляли 1.31 г (1.4 мл, 0.02 моль) фурана. Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. Растворитель упаривали на роторном испарителе; оставшееся масло хроматографировали на силикагеле. Из гексановой фракции выделяли 2.4 г (80%) исходного нитроалкена (I). Из фракции, вымываемой четыреххлористым углеродом, получали 0.45 г (11%) смеси оксанорборненов (IIIa) и (IIIб) в соотношении 1:1.

5-Бром-5-нитро-6-трихлорметил-7-оксаби-

цикло[2.2.1]гепт-2-ены (IVa, б). а. Смесь 3.50 г (0.013 моль) 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропена (II) и 1.06 г (1.1 мл, 0.016 моль) фурана выдерживали при 16–18°C в течение 19 сут, затем реакционную смесь хроматографировали на силикагеле. Из первой фракции (гексан, 100 мл) вымывали 0.32 г (9%) нитроалкена (II). Из второй фракции (гексан, 100 мл) получали 2.63 г (60%) оксанорборнена (IVa), т. пл. 94–96°C. Из фракции, вымываемой четыреххлористым углеродом (100 мл), получали 1.14 г (26%) смеси оксанорборненов (IVa, б) в соотношении *эндо*-(IVa):*экзо*-(IVб) = 4:1. Найдено, %: С 24.86, 24.80; Н 1.44, 1.48; N 4.14, 4.17. $C_7H_5Cl_3BrNO_3$. Вычислено, %: С 24.89; Н 1.48; N 4.15.

б. К раствору 3.50 г (0.013 моль) нитроалкена (II) в 10 мл абсолютного бензола прибавляли 1.06 г (1.1 мл, 0.016 моль) фурана. Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе; оставшееся масло хроматографировали на силикагеле. Из гексановой фракции получали 2.10 г (60%) нитроалкена (II), из фракции четыреххлористого углерода – 0.66 г (15%) смеси оксанорборненов *эндо*-(IVa) и *экзо*-(IVб) в соотношении 6:1.

1-Метил-6-нитро-5-трихлорметил-7-оксабицикло[2.2.1]гепт-2-ены (Va, б), 2-метил-5-[2-нитро-1-(трихлорметил)этил]фуран (VI). а. К 3.00 г (0.016 моль) 1-нитро-3,3,3-трихлорпропена (I) прибавляли 1.57 г (0.019 моль, 1.7 мл) 2-метилфурана и реакционную смесь выдерживали при 16–18°C в течение 5 сут. Образовавшуюся маслянистую жидкость, которая, по данным спектра ЯМР 1H , содержит оксанорборнены (Va, б) в соотношении 1:2 и соединение (VI), хроматографировали на силикагеле. Из фракции, вымываемой четыреххлористым углеродом, выделяли 3.09 г (72%) вещества (VI), R_f 0.79. Найдено, %: С 35.25, 35.29; Н 2.93, 2.97; N 5.15, 5.20. $C_8H_8Cl_3NO_3$. Вычислено, %: С 35.23; Н 2.94; N 5.14.

б. К раствору 3.00 г (0.016 моль) нитроалкена (I) в 10 мл абсолютного бензола прибавляли 1.57 г (1.7 мл, 0.019 моль) 2-метилфурана. Реакционную смесь нагревали в течение 5 ч. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. По данным спектра ЯМР 1H образовавшийся остаток содержит оксанорборнены (Va, б) в соотношении 4:1, фуран (VI) и нитроалкен (I). Маслообразный остаток перегоняли в вакууме (15–16 мм рт. ст.) и получали 1.07 г (25%) соединения (VI), R_f 0.79.

6-Бром-1-метил-6-нитро-5-трихлорметил-7-оксабицикло[2.2.1]гепт-2-ены (VIIa, б), 2-метил-

5-[2-бром-2-нитро-1-(трихлорметил)этил]фуран (VIIa, б). а. К 3.50 г (0.013 моль) 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропена (II) прибавляли 1.28 г (0.016 моль, 1.4 мл) 2-метилфурана и реакционную смесь выдерживали при 16–18°C в течение 5 сут. По данным спектра ЯМР 1H , реакционная смесь содержит оксанорборнены (VIIa, б) в соотношении 10:1 и соединения (VIIa, б) в соотношении 1:1. Реакционную смесь хроматографировали на силикагеле и из фракции, вымываемой четыреххлористым углеродом, выделяли 3.10 г (68%) смеси изомеров (VIIa, б) в виде бесцветной жидкости, R_f 0.74 и 0.55. Найдено, %: С 27.32, 27.38; Н 2.03, 2.08; N 4.02; 4.06. $C_8H_7BrCl_3NO_3$. Вычислено, %: С 27.31; Н 1.99; N 3.98.

б. К раствору 3.50 г (0.013 моль) нитроалкена (II) в 10 мл абсолютного бензола прибавляли 1.28 г (1.4 мл, 0.016 моль) 2-метилфурана и кипятили в течение 5 ч. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. В полученной маслообразной жидкости, по данным спектра ЯМР 1H , обнаружен 2,5-диалкилфуран (VIII) в виде смеси диастереомеров (VIIa:VIIIб) = (1:1). Остаток хроматографировали на силикагеле и из фракции, вымываемой гексаном, выделяли 3.88 г (85%) смеси изомеров (VIIa, б), R_f 0.74 и 0.55.

Список литературы

- [1] Sera A., Itoh J., Yamaguchi H. // *Tetrahedron Lett.* 1990. Vol. 31. N 45. P. 6547.
- [2] Just G., Liak T., Lim M., Potvin P., Tsantrizos Y. // *Canad. J. Chem.* 1980. Vol. 58. N 19. P. 2024.
- [3] Племенков В.В. // *Хим. раст. сырья.* 2007. № 2. С. 123.
- [4] Grieco P., Zelle R., Liss R., Finn J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. Vol. 105. N 5. P. 1403.
- [5] Ono N. *The Nitro Group in organic synthesis.* Organic Nitro Chem. Ser. New York: VCH, 2001. 372 p.
- [6] Itoh K., Kito K., Sera A. // *Heterocycles.* 1999. Vol. 51. N 2. P. 243.
- [7] Юрьев Ю.К., Зефирова Н.С., Гуревич В.М. // *ЖОХ.* 1961. Т. 31. Вып. 11. С. 3531.
- [8] Юрьев Ю.К., Зефирова Н.С., Штейнман А.А., Гуревич В.М. // *ЖОХ.* 1960. Т. 30. Вып. 2. С. 411.
- [9] Юрьев Ю.К., Зефирова Н.С., Миничева М.Х. // *ЖОХ.* 1960. Т. 30. Вып. 10. С. 3214.
- [10] Анисимова Н.А., Берестовицкая В.М. *Функционализированные нитроалкены в реакциях диенового синтеза и 1,3-диполярного циклоприсоединения.* СПб: Астерион, 2008. 236 с.
- [11] Szczepanek A., Mroz K., Goliasz G., Jasinski R. // *Chemik.*

2011. Vol. 65. N 10. P. 1052.
- [2] Ono N., Kamimura A., Kaji A. // J. Org. Chem. 1988. Vol. 53. N 2. P. 251.
- [3] Юрьев Ю.К., Зефилов Н.С., Штейнман А.А. // ЖОХ. 1963. Т. 33. Вып. 4. С. 1150.
- [4] Новиков С.С., Швехгеймер Г.А., Севостьянова В.В., Шляпочников В.А. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. М.: Химия, 1974. С. 239.
- [5] Ranganathan D., Rao B., Ranganathan S., Menhrotra A., Iyengar K. // J. Org. Chem. 1980. Vol. 45. N 7. P. 1185.
- [6] Анисимова Н.А., Кужаева А.А., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М., Дейко Л.И. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 11. С. 1833; Anisimova N.A., Kuzhaeva A.A., Berkova G.A., Berestovitskaya V.M., Deiko L.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 11. P. 1750.
- [7] Берестовицкая В.М., Анисимова Н.А., Катаева О.Н., Беркова Г.А., Ягер А. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 811; Berestovitskaya V.M., Anisimova N.A., Kataeva O.N., Berkova G.A., Yager A. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 5. P. 954.
- [8] Кужаева А.А., Анисимова Н.А., Дейко Л.И., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М. // ХГС. 2003. № 8. С. 1264.
- [9] Balthazor T.M., Gaede B., Korte D.E., Huey-Sheng Shieh // J. Org. Chem. 1984. Vol. 49. P. 4547.
- [10] Kotsuki H., Nishizawa H., Ochi M., Matsuoka K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. Vol. 55. N 2. P. 496.
- [11] Saturnino Calvo-Losada // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. N 2 P. 390.
- [12] Brownbridge P., Cham T. // Tetrahedron. Lett. 1980. Vol. 21. P. 3423.
- [13] Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии / Под ред. В.М. Потапова. М.: Химия, 1981. С. 21.
- [14] Fraile J.M., Garcia J., Gomez M.A. // Eur. J. Org. Chem. 2001. Vol. 15. P. 2891.
- [25] Касьян А.О., Зленко Е.Т., Оковитый С.И., Голодаева Е.А., Касьян Л.И. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 11. С. 1640; Kas'yan A.O., Zlenko E.T., Okovityi S.I., Golodaeva E.A., Kas'yan L.I. // Russ. J. Org. Chem. 2001. Vol. 37. N 11. P. 1564.
- [26] Берестовицкая В.М., Анисимова Н.А., Литвинов И.А., Кужаева А.А., Беркова Г.А., Губайдуллин А.Т., Дейко Л.И. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 574; Berestovitskaya V.M., Anisimova N.A., Litvinov I.A., Kuzhaeva A.A., Berkova G.A., Gubaidullin A.T., Deiko L.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. N 4. P. 523.
- [27] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1978. С. 301.
- [28] Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric identification organic compounds. Hoboken: NJ. John Wiley & Sons, 2005. 502 p.
- [29] Allen F.H. // Acta Crystallogr. 2002. Vol. B58. P. 380.
- [30] Bruno I.J., Cole J.C., Edgington P.R., Kessler M., Macrae C.F., McCabe P., Pearson J., Taylor R. // Acta Crystallogr. 2002. Vol. B58. P. 389.
- [31] Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 7384.
- [32] Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988. 464 с.
- [33] Костиков Р.Р., Кузнецов М.С., Новиков М.С., Соколов В.В., Хлебников А.Ф. Практикум по органическому синтезу. СПб: Изд. СПбГУ, 2009. С. 257.
- [34] Compton M., Higgins H., MacBeth L., Osborn J., Burkett H. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. N 9. P. 3229.
- [35] Brower F., Burkett H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 5. P. 1082.
- [36] Dornow A., Muller A. // Chem. Ber. 1960. Bd 93. N 1. P. 32.
- [37] Durden J.A., Jr., Heywood D.L., Sousa A.A., Spurr H.W. // J. Agr. Food Chem. 1970. Vol. 18. N 1. P. 50.