

АНИОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-(2-НИТРОФЕНИЛ)-3-БРОМПРОПАНОЛОВ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ВО ФТОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ

© 2021 г. С. Г. Бандаев*, Т. Ё. Гулов, Д. С. Муродов

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
Таджикистан, 734003 Душанбе, просп. Рудаки, 121
*e-mail: s.bandaev@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2021 г.

После доработки 14.06.2021 г.

Принята к публикации 16.06.2021 г.

При взаимодействии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанола и его сложных эфиров с FSO_3H на кинетически контролируемой стадии в преобладающем количестве образуются фторсульфонаты *N*-оксо-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния и *N*-оксо-6-бром-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния, соответственно. По мере выдерживания этих ионов в FSO_3H при 20°C наблюдается аниотропные превращения последних и, как следствие, возникновение циклических фторсульфонатов 3,4-дигидро-*N*-оксо-3-бромметил[2,1]бензоксазиния, 3,4-дигидро-*N*-оксо-4-бром-3-метил[2,1]бензоксазиния и *N*-оксо-5-бром[2,1]бензоксазепиния. Полное аниотропное превращение фторсульфонатов осуществляется за 84 ч с момента растворения 1-(2-нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанола, или их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте.

Ключевые слова: 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанола и их сложные эфиры, ионы *N*-оксобенз[2,1]изоксазолиния, аниотропные превращения, изомерный переход, фторсульфонаты *N*-оксобенз[2,1]изоксазолиния, 3,4-дигидро-*N*-оксобенз[2,1]оксазиния и *N*-оксобенз[2,1]оксазепиния

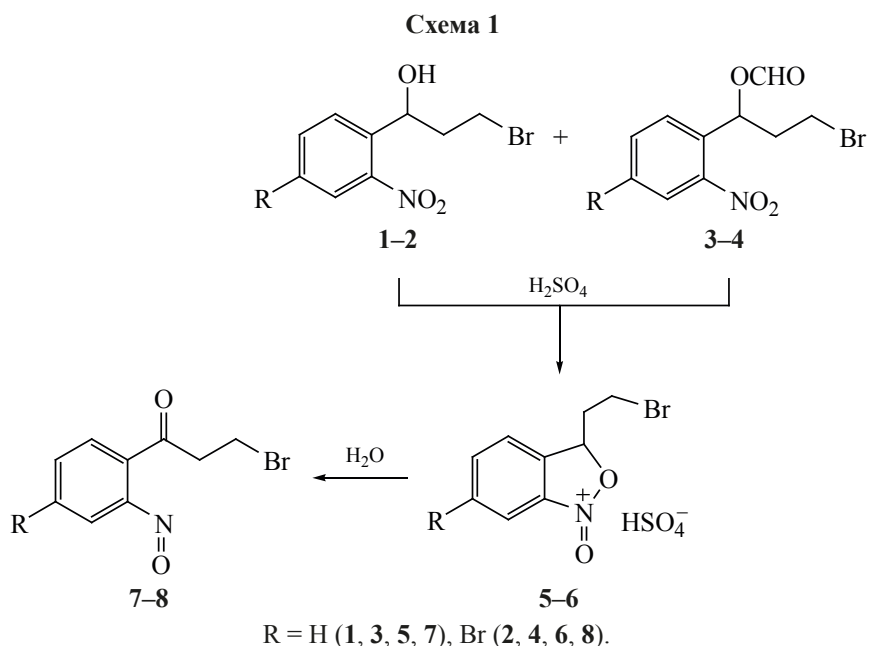
DOI: 10.31857/S0514749221100141

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что проблема синтеза *орто*-нитрозоацилбензолов, весьма важных полупродуктов для тонкого органического синтеза, связана, по существу, с проблемой создания двух электроноакцепторных группировок в соседних положениях бензольного кольца. Определенные перспективы в этом плане открывают внутримолекулярные реакции *орто*-замещенных нитробензолов, способных в процессе, превращения генерировать карбениевые ионы бензильного типа [1–2].

Однако, если использовать для синтеза соответствующих нитрозоацилбензолов 2-нитрофенилциклопропана – наиболее доступные исходные

вещества из приведенных выше, то оказывается, что генерировать циклический интермедиат, отвечающий за формирование 2-нитрозоацилбензолов, из 2-нитрофенилциклопропанов, содержащих в малом цикле электроноакцепторные заместители, под действием концентрированной серной кислоты не удается. Например [3], 1-бром- или 1-хлор-2-(*o*-нитрофенил)циклопропаны не перегруппировываются в соответствующие β-галоген-2-нитрозопропиофеноны под действием концентрированной серной кислоты даже при 30°C. Мы предположили, что 1-(2-нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанола **1**, **2**, или их сложные эфиры **3**, **4** могут быть использованы в синтезе указанных β-галогеннитрозопропиофенонов.



Действительно, нам удалось показать, что под действием 96%-ной серной кислоты в интервале температур 0–10°C из 1-(2-нитрофенил)- (1) и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолов (2), или их сложных эфиров 3–4 образуются сернокислотные растворы соответствующих циклических ионов 5–6, которые при последующей обработке ледяной водой, превращаются в β-бромзамещенные-2-нитрозопропиофеноны 7–8, выходы составляют 59 и 37%, соответственно (схема 1).

Прямые доказательства генерации циклических интермедиатов (типа 5–6) методами ЯМР ¹H и ¹³C были получены только для ртути содержащих ионов, которые относительно медленно протодемеркурировались в использовавшихся сильных кислотах [4, 5]. В связи с этим получение новых данных о возможностях образования из 1-(2-нитрофенил)- (1) и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолов (2), или их сложных эфиров 3–4 циклических ионов 5–6 и об их стабильности в растворах сильных кислот, о возможностях изомерных превращений этих ионов, а также их трансформации имеют важное значение как с практической, так и теоретической точки зрения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

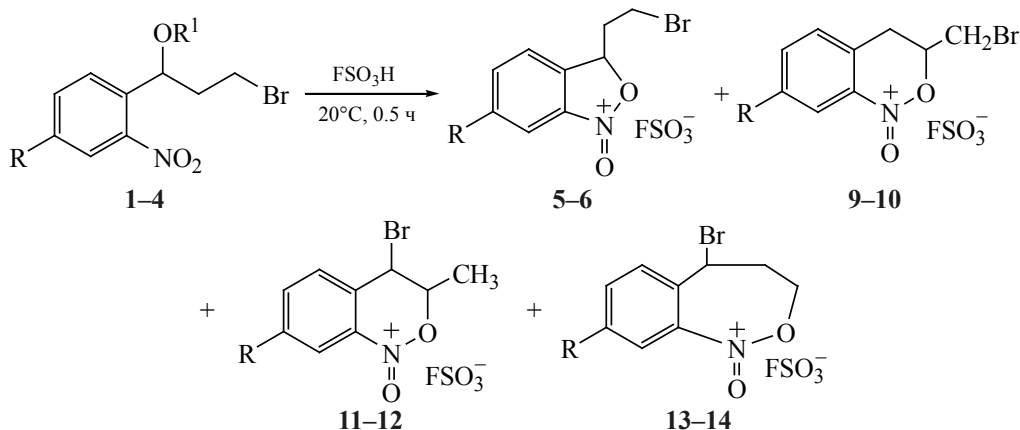
В настоящей работе мы синтезировали 1-(2-нитрофенил)- (1) и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолов (2), или их сложных эфиров

3–4 и изучили их поведение во фторсульфоновой кислоте.

Так, было показано, что под действием фторсульфоновой кислоты в интервале температуре 0–10°C из 1-(2-нитрофенил)- (1) и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолов (2), или их сложных эфиров (3–4) образуются растворы соответствующих циклических ионов 5–6, которые через определенное время в каждом случае образуются равновесные смеси пяти- и шестизвенных ионов 9–14 (схема 2), соотношение которых определяет термодинамика изомерных переходов указанных ионов (схема 2) [5, 6], которые осуществляются через промежуточно образующиеся *орто*-нитроалкенилбензолы 15–16 и 17–18 (схема 3).

Пятизвенные гетероциклические ионы 5, 6, отличающиеся от ионов [1, 5] только наличием атома брома в алкильном заместителе, образуются и из соответствующих *орто*-нитрофенилсодержащих галогенопроизводных 1–4 (схема 1), при растворении их во фторсульфоновой кислоте. При этом уже на кинетически контролируемой стадии происходит образование циклических фторсульфонатов 5, 6, наблюдаются аниотропные превращения последних и, как следствие, возникновение циклических фторсульфонатов 9–14 (схемы 2 и 3).

Схема 2



R = R¹ = H (1), R = Br, R¹ = H (2); R = H, R¹ = CHO (3);
R = Br, R¹ = CHO (4); R = H (5, 9, 11, 13), Br (6, 10, 12, 14).

Анионотропия очень распространена для аллильных соединений, содержащих заместители, способные к миграции в виде стабильных анионов, такие, как хлор-, бром-, гидроксил. Одна из причин этого связана с тем, что аллильный карбониевый ион относительно стабилен. Образующаяся при анионотропии катионная форма сильно стабилизирована мезомерией, что делает заполнение электронного секстета переходного состояния энергетически выгодным [9]. С другой стороны, некоторые заместители, а именно окси- и галоген- группы, которые могут уходить в виде стабильных гидроксил- или галогенан ионов, проявляют тенденцию к миграции, если образующийся при этом карбониевый ион может быть стабилизирован наличием подходящих структурных фрагментов. В данном случае бромид ион способен к миграции так как при этом карбониевый ион

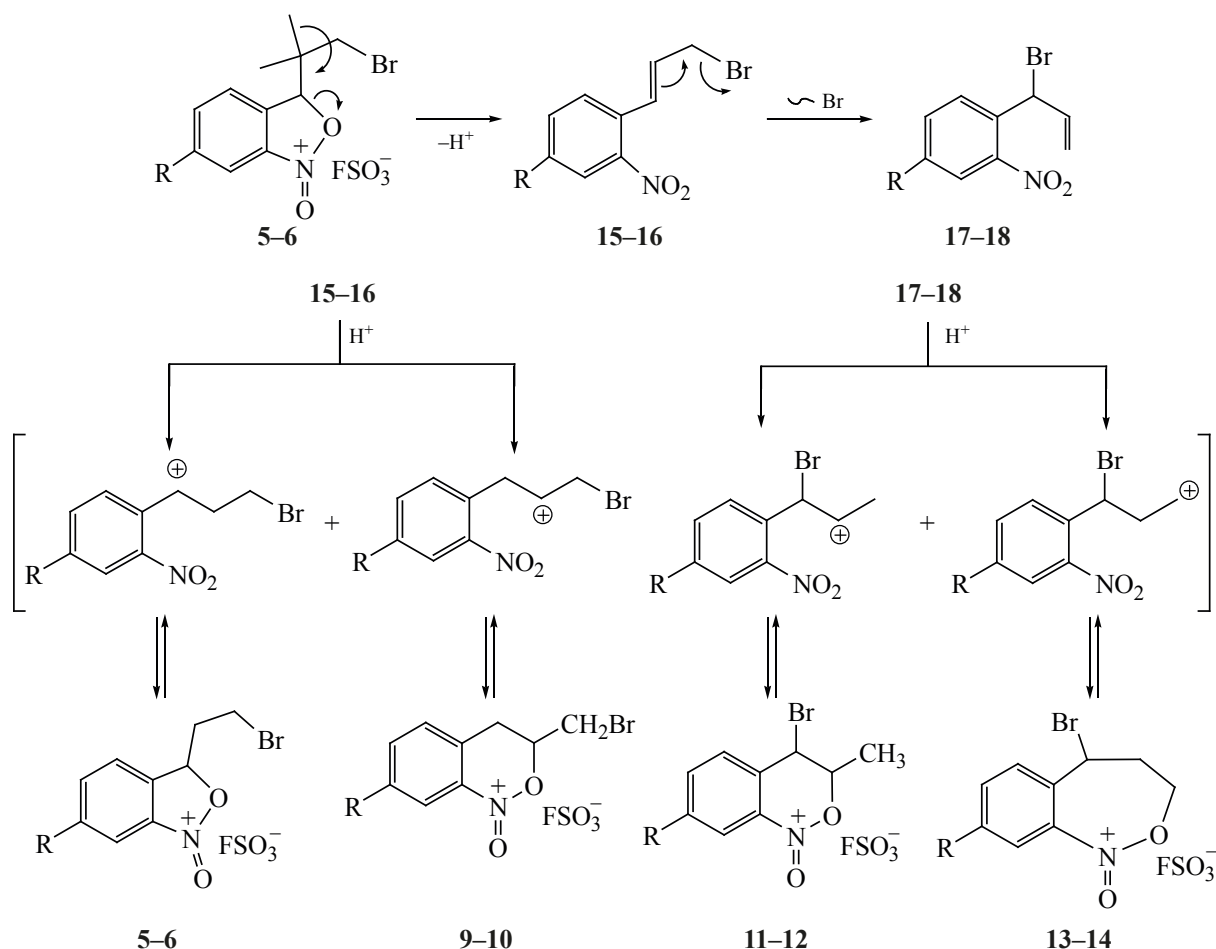
может быть стабилизирован бензольным кольцом.

Как видно из таблицы, уже через 0.5 ч после растворения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их формиатов **1–4** в FSO₃H в реакционной смеси содержится только 45 и 34% галогенфторсульфонатов **5, 6**, а их содержание после 4 ч выдерживания при 20°C уменьшается до 33 и 31% соответственно, при одновременном увеличении количества ионов бенз[2,1]оксазиний фторсульфонатов **9–14** [5]. Важно отметить, что в превращении бромфторсульфонатов **5–6** наблюдается их *изомерный переход* в галогенированные ионы **9–14** (схема 3) по схеме, что не характерно для превращений металлизированных циклических ионов, образующихся из сольваддуктов *орто*-нитрофенилциклопропанов во фторсульфоновой кислоте [3, 7].

Зависимость состава фторсульфонатов циклических ионов, полученных взаимодействием 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их формиатов **1–4** с FSO₃H от времени реакции и природы заместителя в ароматическом ядре

Исходный аддукт	R	Время реакции, ч	Фторсульфонаты, содержание в %			
			5, 6	9, 10	11, 12	13, 14
1, 3	H	0.5	5(45)	9(17)	11(18)	13(20)
2, 4	Br	0.5	6(43)	10(17)	12(26)	14(14)
1, 3	H	4	5(33)	9(14)	11(39)	13(12)
2, 4	Br	4	6(31)	10(16)	12(42)	14(11)
1, 3	H	48	5(24)	9(15)	11(51)	13(10)
2, 4	Br	48	6(21)	10(11)	12(63)	14(5)

Схема 3



Различие в поведении металлизированных [3, 7] и неметаллизированных **5-6**, **9-14** (схема 3) циклических ионов во фторсульфоновой кислоте, по всей вероятности, связано с различной реакционной способностью образующихся на промежуточной стадии изомерных превращений *орто*-итроалкенилбензолов **15-18** (схема 3). Если единственный путь превращения неопределенных соединений **17-18** это аниотропные превращения последних и, как следствие, образование соответствующих фторсульфонатов **11-14** (схема 3), то нитроалкен, содержащий в аллильном положении меркурихлоридную группу, в принятых условиях легко протодемеркурируется [3, 5, 7].

Далее было показано, что в реакционных смесях, выдержанных при 20°C в течение 48 ч, содержание пятичленных фторсульфонатов **5-6** уменьшается ~ в 2 раза по сравнению с их количеством, установленным в случае первоначального анализа

методом ЯМР 1H (см. таблицу). В то же время количество шестичленных фторсульфонатов **11-12** значительно возрастает, при том, что через указанный промежуток времени (48 ч) в спектрах ЯМР 1H реакционных смесей уже практически не идентифицируются фторсульфонаты циклических ионов **9-10** и **13-14**.

Строение циклических ионов **5-6** подтвердилось данными спектров ЯМР 1H и ^{13}C (см. экспериментальную часть) и сопоставлением характеристических химических сдвигов сигналов 1H и ^{13}C этих ионов с соответствующими параметрами металлизированного фторсульфоната *N*-оксо-3-(β-хлормеркурэтил)бенз[2,1]изоксазолиния и его неметаллизированного аналога, строение которых было строго доказано в работе [7].

Главный вопрос, на который необходимо было ответить, анализируя данные спектров

ЯМР ^1H и ^{13}C в циклической или открытой форме существуют фторсульфонаты ионов, образовавшиеся из галогенпропанолов **1**, **2** и их сложных эфиров **3**, **4** во фторсульфоновой кислоте. В экспериментальной части приведены характеристические химические сдвиги алифатических протонов для фторсульфонатов **5**, **6** и **9–14** образовавшихся из галогенпропанолов **1**, **2** и их сложных эфиров **3**, **4**.

Сопоставление химических сдвигов протонов H^7 , H^8 и H^9 металлизированных ионов [3, 7] и фторсульфонатов **5**, **6** позволяет сделать вывод об однотипности структур ионов и, следовательно, о том, что ионы **5**, **6** являются фторсульфонатами *N*-оксо-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния (**5**) и *N*-оксо-6-бром-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния (**6**), соответственно.

Дополнительные подтверждения циклического характера ионов **5**, **6** и о том, что эти ионы содержат пятизвенную структуру аннелированного гетероцикла были получены сопоставлением химических сдвигов атомов C^7 , C^8 , C^9 металлизированных ионов [3, 7] и фторсульфонатов **5**, **6** в спектрах ЯМР ^{13}C (см. экспериментальную часть).

Как можно видеть из экспериментальной части, химические сдвиги для бензильных атомов C^7 металлизированных ионов [3, 7] и фторсульфонатов *N*-оксо-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния (**5**) и *N*-оксо-6-бром-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния (**6**) имеют близкие значения (94.61, 96.82, и 97.10, 97.90 м.д., соответственно), что свидетельствует об идентичности приведенных структур. В свою очередь значения химических сдвигов атомов C^7 указывает на циклический характер ионов, поскольку соответствующие химические сдвиги 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. [7].

Что касается других галогенированных фторсульфонатов **9–14**, возникающих в реакционной среде сразу после растворения галогенпропанолов **1**, **2** и их сложных эфиров **3**, **4**, то их образование в результате *изомерного перехода* галогенирован-

ных ионов **5**, **6** может быть представлено следующей схемой (схема 3).

Идентификация других галогенированных фторсульфонатов **9–14**, осуществлялась сравнением их спектральных характеристик (см. экспериментальную часть) с параметрами, полученными для этих ионов в работах [3, 5, 7], а строение семизвенных циклических ионов **13**, **14** подтверждено данными спектров ЯМР ^1H .

Из сопоставления состава фторсульфонатов, образовавшихся на кинетически-контролируемом этапе реакции галогенпропанолов **1**, **2** и их сложных эфиров **3**, **4** с фторсульфоновой кислотой (см. таблицу, 0.5 ч) и состава фторсульфонатов на равновесной (термодинамической) стадии (см. таблицу, 84 ч) можно сделать вывод о преобладающей термодинамической стабильности фторсульфонатов **11**, **12** многократно превосходящую стабильность фторсульфонатов **9**, **10** и **13**, **14**.

Интересно отметить, что образующиеся сразу после смешения галогенпропанолов **1**, **2** и их сложных эфиров **3**, **4** с фторсульфоновой кислотой ионы *N*-оксо-5-бром-бенз[2,1]оксазепиния **13**, **14** за время достижения термодинамического равновесия (84 ч, см. таблицу) полностью трансформируются в отвечающие им изомеры **11**, **12** (см. таблицу). Относительно низкая стабильность подобных семизвенных ионов была ранее установлена для фторсульфонатов *N*-оксо-3-метилбенз[2,1]оксазепиния, которые настолько быстро трансформировались во фторсульфонаты *N*-оксо-3-этилбензоксазепиния, что их не удалось идентифицировать спектрами ЯМР при 20°C [7]. В этом плане стабильность фторсульфонатов **11**, **12** оказалась несколько выше, что позволило идентифицировать их методом ЯМР ^1H (см. экспериментальную часть).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Varian VXR-400» (400.13 и 100.61 МГц, соответственно) в $\text{DMSO}-d_6$ (для нейтральных соединений и в FSO_3H для растворов циклических ионов) внешние стандарты – ТМС, CDCl_3 . ИК спектры записывали на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Для хроматогра-

фирования использовали водную кремневую кислоту, элюент – CCl_4 . Чистоту продуктов реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol, элюенты – CHCl_3 или CCl_4 . Элементный анализ выполняли на рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-30 (Carl Zeiss, Германия). Температуры плавления измеряли в открытом капилляре на приборе SMP-10.

Исходные соединения **1–4** получали по методике [8, 10].

3-Бром-1-(2-нитрофенил)-1-пропанол (1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3280 (ОН), т.пл. 28–29°C (29–30°C [10]). Найдено, %: С 41.38; Н 3.69; N 5.20. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrO}_3$. Вычислено, %: С 41.53; Н 3.84; N 5.38.

3-Бром-1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-пропанол (2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3260 (ОН), масло (масло [8]). Найдено, %: С 31.67; Н 2.57. $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 31.80; Н 2.68.

3-Бром-1-(2-нитрофенил)-1-пропилформиат (3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O), 1185 (C–O–CO), т.кип. 95–97°C (2 мм. рт.ст.) {94–96°C (2 мм. рт.ст.) [10]}. Найдено, %: С 42.59; Н 3.43. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrO}_4$. Вычислено, %: С 41.70; Н 3.50.

3-Бром-1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-пропилформиат (4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720 (C=O), 1185 (C–O–CO), т.пл. 71–73°C из гексана (72°C [8]). Найдено, %: С 32.70; Н 2.33. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 32.73; Н 2.47.

Внутримолекулярные превращения соединений 1–4 в серной кислоте (общая методика). Приготовление сульфатных растворов осуществлялось по стандартной методике [10]: к 9.5 мл концентрированной H_2SO_4 при –20°C постепенно добавляли 2 г (8 ммоль) 3-бром-1-(2-нитрофенил)-1-пропанола (**1**), повышали температуру до 5°C и 1 ч перемешивали смесь. Выливали реакционную массу в 400 г смеси воды и льда, выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой до нейтральной реакции, спиртом и эфиром. Получали 1.6 г (88%) 3-бром-1-(2-нитрозофенил)-пропан-1-он (**7**), т.пл. 103–104°C из ацетона (103°C [10]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O). УФ-спектр, λ , нм: 754 (N=O). Найдено, %: С 44.29; Н 3.12. $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrNO}_2$. Вычислено, %: С 44.66; Н 3.34.

Аналогичным образом из 2.9 г (8 ммоль) 3-бром-1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-пропанола (**2**)

получено 2.3 г (90%) 1-(4-бром-2-нитрозофенил)-3-бромпропан-1-он (**8**), т.пл. 132°C из ацетона. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1695 (C=O). УФ-спектр, λ , нм: 760 (N=O). Найдено, %: С 33.24; Н 2.27. $\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 33.64; Н 2.15.

Внутримолекулярные превращения соединений 1–4 во фторсульфоновой кислоте (общая методика). Приготовление растворов фторсульфонатов осуществлялось по стандартной методике [5]: к 2 мл фторсульфоновой кислоты, охлажденной до –15°C, при перемешивании постепенно добавляли 0.0012 моль соединения **1–4**. Температуру повышали до 20°C и проводили спектральные исследования. Соотношение ионов **5, 6 и 9–14** определяли по интегральной интенсивности сигналов в спектрах ПМР.

N-Оксо-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиний фторсульфонат (5). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.75–3.15 м (2H, CH_2Br), 3.68–4.10 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 7.20–7.35 м (1H, $\text{CHON}=\text{O}$), 8.25 д (1H, H^5 , J 8.0 Гц), 8.38 т (1H, H^7 , J 8.1 Гц), 8.48 т (1H, H^6 , J 8.0 Гц), 8.55 д (1H, H^8 , J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26.68 (CH_2Br), 30.15 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 98.15 ($\text{CHON}=\text{O}$), 128.30, 149.33, 135.95, 124.65, 139.65, 154.39 (Ar).

6-Бром-N-оксо-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиний фторсульфонат (6). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.75–3.10 м (2H, CH_2Br), 3.76–4.15 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 7.15–7.30 м (1H, $\text{CHON}=\text{O}$), 8.05 д (1H, H^5 , J 8.0 Гц), 8.62 д.д (1H, H^6 , J 8.2, 1.3 Гц), 8.68 д (1H, H^8 , J 1.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26.44 (CH_2Br), 30.35 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 97.90 ($\text{CHON}=\text{O}$), 128.22, 151.28, 129.24, 125.28, 141.33, 153.88 (Ar).

3,4-Дигидро-N-оксо-3-бромметил[2,1]бензоксазиний фторсульфонат (9). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.42 д (2H, CH_2Br , J 8.2 Гц), 3.70–4.05 м (2H, CH_2Ar), 7.10–7.25 м (1H, $\text{CHON}=\text{O}$), 7.74 д (1H, H^5 , J 8.0 Гц), 7.74 т (1H, H^7 , J 8.0 Гц), 8.20 т (1H, H^6 , J 8.1 Гц), 8.28 д (1H, H^8 , J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.64 (CH_2Br), 30.05 (CH_2Ar), 97.10 ($\text{CON}=\text{O}$), 130.46, 132.64, 133.70, 140.49, 142.38, 149.23 (Ar).

3,4-Дигидро-N-оксо-7-бром-3-бромметил[2,1]бензоксазиний фторсульфонат (10). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.45 д (2H, CH_2Br , J 8.2 Гц), 3.75–4.00 м (2H, CH_2Ar), 7.15–7.30 м (1H, $\text{CHON}=\text{O}$), 7.62 д (1H, H^5 , J 8.0 Гц), 8.48 д.д (1H, H^6 , J 8.2,

1.4 Гц), 8.64 д (1H, H⁸, *J* 1.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 25.28 (CH₂Br), 28.72 (C₂H₂Ar), 102.31 (CON=O), 122.54, 130.24, 130.17, 139.12, 141.22, 149.17 (Ar).

3,4-Дигидро-*N*-оксо-4-бром-3-метил[2,1]-бензоксазиний фторсульфонат (11). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.98 д (3H, CH₃, *J* 8.1 Гц), 4.35–4.70 м (1H, CHAr), 6.15–6.30 м (1H, CHON=O), 7.75 д (1H, H⁵, *J* 8.0 Гц), 7.75 т (1H, H⁷, *J* 8.2 Гц), 8.30 т (1H, H⁶, *J* 8.2 Гц), 8.30 д (1H, H⁸, *J* 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 16.07 (CH₂Br), 48.15 (C₂H₂Ar), 97.40 (CON=O), 130.55, 132.57, 133.87, 140.64, 142.72, 149.44 (Ar).

3,4-Дигидро-*N*-оксо-4,7-дибром-3-метил[2,1]-бензоксазиний фторсульфонат (12). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.05 д (3H, CH₃, *J* 8.1 Гц), 4.55–4.75 м (1H, CHAr), 6.18–6.35 м (1H, CHON=O), 7.83 д (1H, H⁵, *J* 8.1 Гц), 8.42 д.д (1H, H⁶, *J* 8.0, 1.5 Гц), 8.60 д (1H, H⁸, *J* 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 17.10 (CH₃), 49.05 (CHAr), 97.70 (CON=O), 143.28, 149.24, 124.85, 130.94, 141.05, 138.08 (Ar).

***N*-Оксо-5-бром[2,1]бензоксазепиний фторсульфонат (13).** Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.32–3.52 м (2H, CH₂), 4.15–4.30 м (1H, CHAr), 6.55–6.78 м (2H, CH₂ON=O), 8.29 д (1H, H⁵, *J* 8.1 Гц), 8.34 т (1H, H⁷, *J* 8.2 Гц), 8.50 т (1H, H⁶, *J* 8.2 Гц), 8.64 д (1H, H⁸, *J* 8.2 Гц).

8-Бром-*N*-оксо-5-бромбенз[2,1]оксазепиний фторсульфонат (14). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.20–3.45 м (2H, CH₂), 4.30–4.50 м (1H, CHAr), 6.55–6.75 м (2H, C₂H₂ON=O), 8.21 д (1H, H⁶, *J* 8.1 Гц), 8.74 д.д (1H, H⁷, *J* 8.1, 1.4 Гц), 8.73 д (1H, H⁹, *J* 1.4 Гц).

ВЫВОДЫ

Под действием фторсульфоновой кислоты в интервале температуре 0–10°C из 1-(2-нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолов, или их сложных эфиров через определенное время в каждом случае образуются растворы циклических ионов, наблюдаются аниотропные превращения последних и, как следствие, возникновение смеси пяти- и шестизвенных циклических фторсульфонатов, соотношение которых определяет термодинамика изомерных переходов указанных ионов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минэкономики и торговли Республики Таджикистан (проект ГР № 0117ТJ00801).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Газаева Р.А., Федотов А.Н., Трофимова Е.В., Попова О.А., Мочалов С.С., Трофимова Е.В., Зефилов Н.С. *ЖОрХ*. **2006**, *42*, 94–106. [Gazzaeva R.A., Fedotov A.N., Trofimova E.V., Popova O.A., Mochalov S.S., Zefirov N.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 87–99.] doi 10.1134/S1070428006010143
2. Мочалов С.С., Федотов А.Н., Трофимова Е.В., Зефилов Н.С. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 399–408. [Mochalov S.S., Fedotov A.N., Trofimova E.V., Zefirov N.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 403–413.] doi 10.1134/S1070428018030065
3. Мочалов С.С., Бандаев С.Г., Шабаров Ю.С., Зефилов Н.С. *Металлорг. Химия (МОХ)*. **1993**, *6*, 47–54.
4. Трофимова Е.В., Гулов Т.Е., Федотов А.Н., Бандаев С.Г., Мочалов С.С. *Вестн. МГУ*. **2012**, *67*, 181–185. [Trofimova E.V., Gulov T.E., Fedotov A.N., Bandaev S.G., Mochalov S.S. *Moscow University Chem. Bull.* **2012**, *67*, 122–126.] doi 10.3103/S0027131412030091
5. Федотов А.Н., Трофимова Е.В., Гулов Т.Е., Бандаев С.Г., Мочалов С.С., Зефилов Н.С. *ЖОрХ*. **2013**, *49*, 1554–1562. [Fedotov A.N., Trofimova E.V., Gulov T.E., Bandaev S.G., Mochalov S.S., Zefirov N.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 1534–1541.] doi 10.1134/S1070428013100217
6. Трофимова Е.В., Арчegov Б.П., Федотов А.Н., Газаева Р.А., Мочалов С.С., Зефилов Н.С. *ХГС*. **2009**, *45*, 1368–1379. [Trofimova E.V., Archegov B.P., Fedotov A.N., Gazzaeva R.A., Mochalov S.S., Zefirov N.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, *45*, 1095–1104.] doi 10.1007/s10593-009-0400-x
7. Мочалов С.С., Бандаев С.Г., Шабаров Ю.С., Зефилов Н.С. *Докл. АН СССР*. **1991**, *321*, 988–992. [Mochalov S.S., Bandayev S.G., Shabarov Y.S., Zefirov N.S. *Doklady Akad. Nauk SSSR*. **1991**, *321*, 988–992.]
8. Бандаев С.Г., Эшназаров Ю.Х., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С., Зефилов Н.С. *Металлорг. Химия (МОХ)*. **1992**, *5*, 690–697.

9. Bottoni A., Lombardo M., Neri A., Trombini C. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3397–3405. doi 10.1021/jo026733e
10. Бандаев С.Г., Эшназаров Ю.Х., Насыров И.М., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С., Зефилов Н.С. *Металлорг. Химия (МОХ)*. **1989**, 2, 1323–1327.

Anionotropic Transformations 1-(2-Nitrophenyl)-3-bromopropanols and their Esters in Fluorosulphonic Acid

S. G. Bandaev*, T. Y. Gulov, and D. S. Murodov

Tajik State Pedagogical University named after S. Aini, prosp. Rudaki, 121, Dushanbe, 734003 Tajikistan

**e-mail: s.bandaev@mail.ru*

Received May 21, 2021; revised June 14, 2021; accepted June 16, 2021

During the interaction of 1-(2-nitrophenyl)-3-bromopropanols and their esters with FSO_3H , is formed fluorosulfonates *N*-oxo-3-(β -bromoethyl)-benz[2,1]isoxazolinium and *N*-oxo-6-bromo-3-(β -bromoethyl)-benz[2,1]isoxazolinium, respectively. As these ions are kept in FSO_3H at 20°C, anionotropic transformations of the latter are observed and, as a consequence, the formation of cyclic fluorosulfonates of 3,4-dihydro-*N*-oxo-3-bromomethyl[2,1]benzoxazinium, 3,4-dihydro-*N*-oxo-4-bromo-3-methyl[2,1]benzoxazinium and *N*-oxo-5-bromo[2,1]benzoxazepinium. The complete anionotropic transformation of fluorosulfonates is carried out within 84 hours from the moment of dissolution of 1-(2-nitrophenyl)- and 1-(4-bromo-2-nitrophenyl)-3-bromopropanols, or their esters in fluorosulfonic acid.

Keywords: 1-(2-nitrophenyl)-3-bromopropanols and their esters, *N*-oxobenz[2,1]isoxazolinium ions, anionotropic transformations, isomeric transition, *N*-oxobenz[2,1]isoxazolinium fluorosulfonates, 3,4-dihydro-*N*-oxobenz[2,1]oxazinium and *N*-oxobenz[2,1]oxazepinium