

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**имени М.В. Ломоносова**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Кафедра органической химии**



***Синтез 1,1-дихлор-2-(2-аминофенил)циклопропана***

Курсовая работа  
студ 3XX группы

Научный руководитель  
Преподаватель

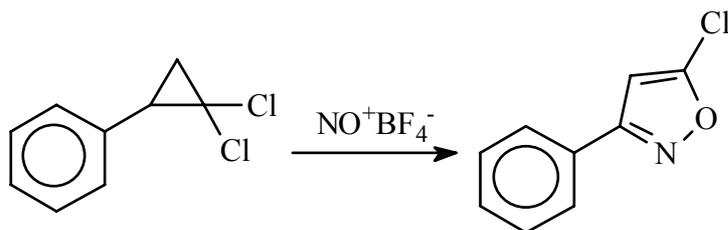
Москва 200X

# Содержание

1. Введение.....	3
2. Литературный обзор.....	5
2.1. Химические превращения арил-гем.-дигалоциклопропанов.....	5
2.1.1. Восстановление <i>гем.</i> -дигалоциклопропановых соединений.....	5
2.1.2. Арил- <i>гем.</i> -дихлорциклопропаны в реакциях электрофильного ароматического замещения.....	11
2.2. Получение нитрофенилциклопропанов и циклопропиланилинов.....	14
2.2.1. Получение нитрофенилциклопропанов.....	14
2.2.2. Получение циклопропиланилинов.....	15
2.2.3. Физиологическая активность полученных соединений.....	16
3. Обсуждение результатов.....	17
Экспериментальная часть.....	19
4.1. Синтез 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана.....	19
4.2. Синтез смеси <i>о</i> - и <i>п</i> -замещенных нитрофенилциклопропанов.....	19
4.3. Синтез 1,1-дихлор-2-(2-аминофенил)циклопропана.....	20
5. Выводы.....	21
6. Список литературы.....	22

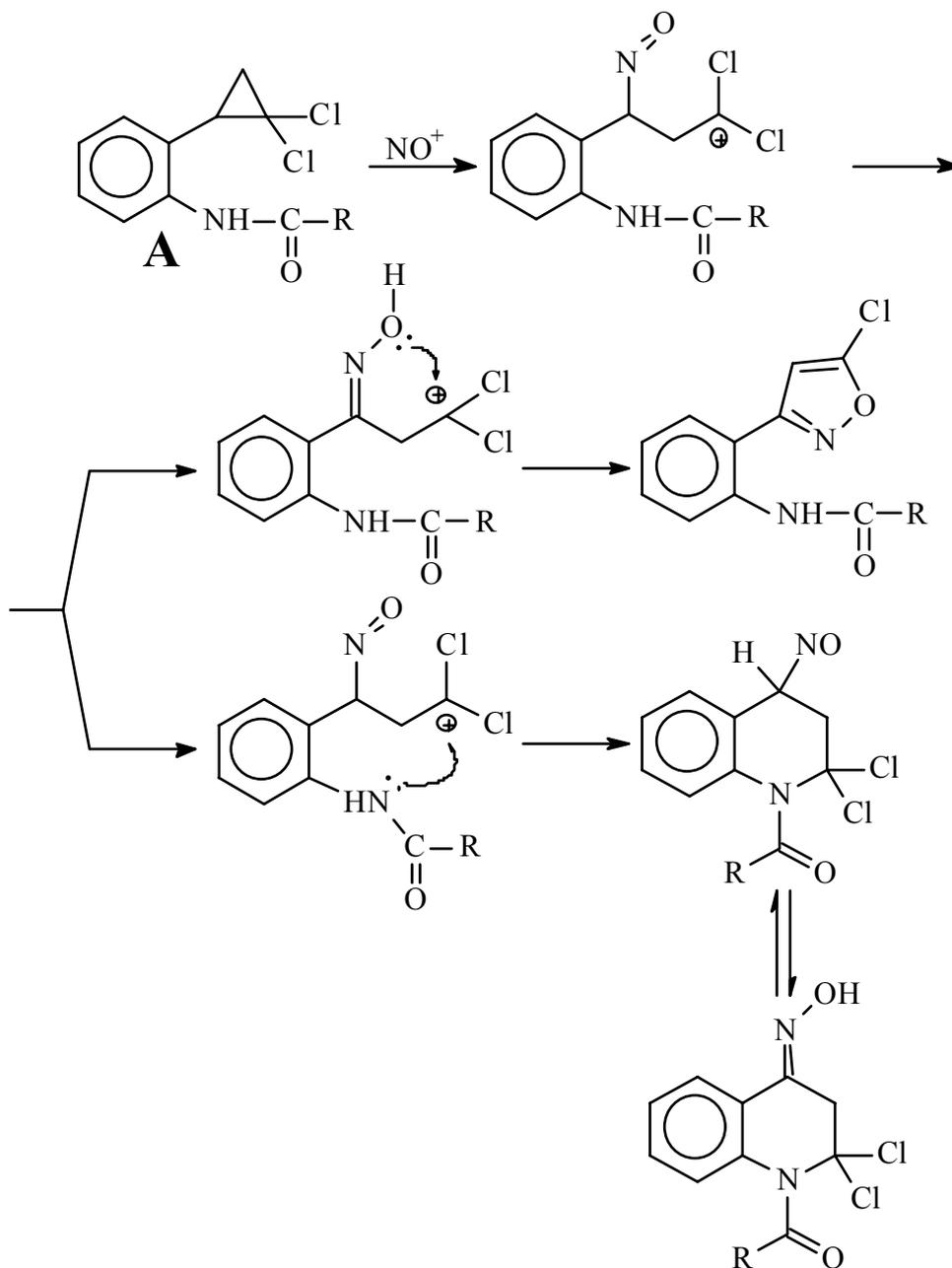
## 1. Введение

Известно большое число внутримолекулярных перегруппировок *орто*-функционально замещенных фенилциклопропанов. Наряду с этим известно большое число превращений фенилциклопропанов, в которых участвуют только малый цикл и реагент. К числу таких превращений принадлежит реакция 1,1-дихлорфенилциклопропана с борфторидом нитрозония, приводящая к замещенному оксазолу:



Следует отметить, что реакции 1,1-дихлорциклопропанов, сопровождающиеся трансформацией только трехуглеродного цикла, пока ограничены именно этой реакцией.

Настоящая курсовая работа посвящена синтезу 1,1-дихлор-2-(2-аминофенил)циклопропана, с целью изучения внутримолекулярных перегруппировок его замещенных по аминогруппе. Например, планируется изучить поведение ацилзамещенных аминов типа А в реакции с тем же борфторидом нитрозония и выяснить, каким путем будет стабилизироваться возникающий карбениевый центр и к какому продукту приведет эта реакция.



В соответствии с темой курсовой работы, в литературном обзоре рассматриваются способы получения функционально замещенных 1,1-дихлор-2-арилциклопропанов.

## 2. Литературный обзор

### 2.1. Химические превращения арил-гем.-дигалоциклопропанов

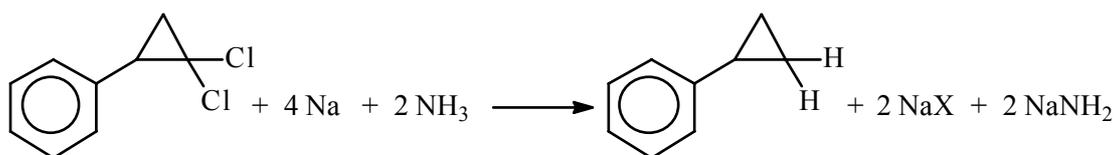
В данном литературном обзоре особое внимание уделено химическим превращениям арилдигалоциклопропанов, затрагивающим как циклопропановое (восстановление), так и ароматическое (электрофильное замещение) кольца.

#### 2.1.1. Восстановление гем.-дигалоциклопропановых соединений

Восстановление гем.-дигалогенциклопропанов является основным методом получения соответствующих моногалогенидов и иногда находит также применение в синтезе циклопропановых соединений, не содержащих атомов галогена. Для этой цели предложено использовать различные типы реагентов [1], из которых чаще упоминаются трибутилоловогидрид [2], цинковый порошок [3, 4], и алюмогидрид лития [5, 6]. Каталитическое действие на процессы восстановления часто оказывают соединения переходных металлов. Хорошие выходы продуктов реакции достигаются при действии на гем.-дигалоциклопропаны  $i\text{-Bu}_2\text{AlH} - \text{Ti}(\text{OBu})_4$  [7],  $\text{N}_2\text{H}_4 - \text{Ni}(\text{Re})$  [8] и некоторых других восстановителей [1, 9].

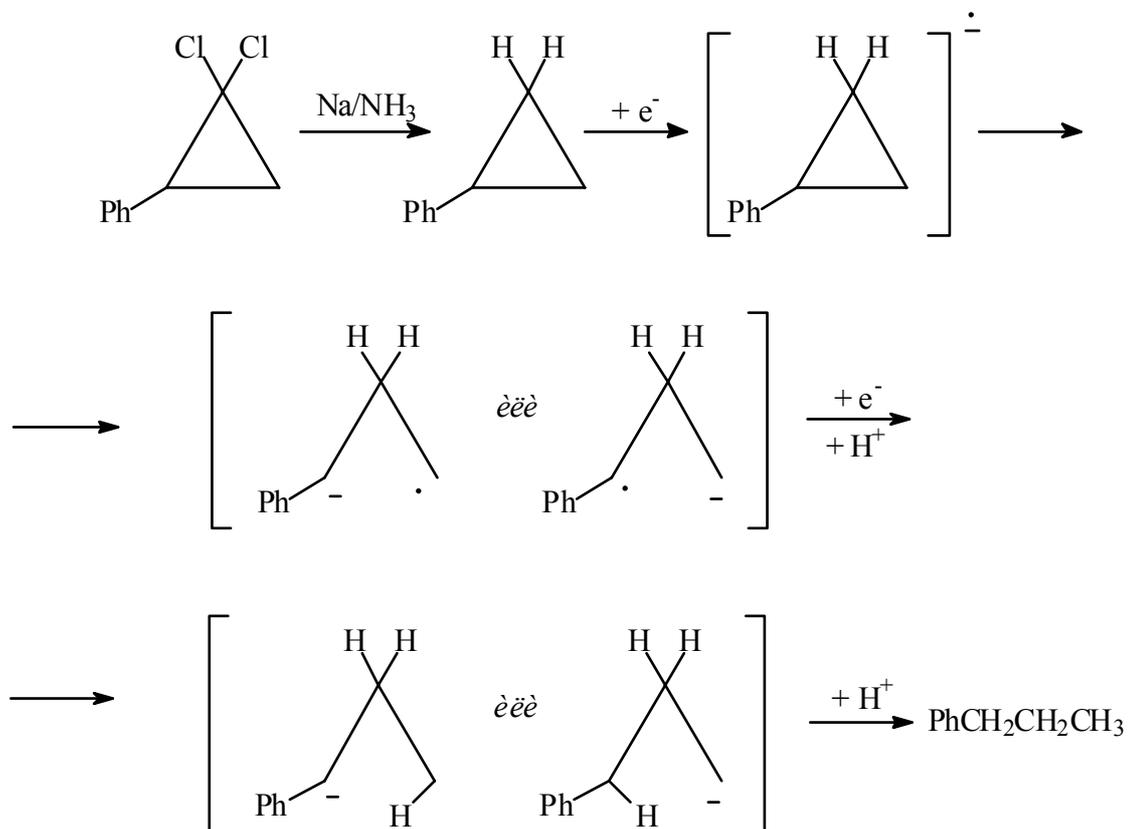
В настоящем литературном обзоре приведены примеры реакций с некоторыми из описанных выше реагентов:

а) Na в жидком  $\text{NH}_3$  (температура:  $-60^\circ\text{--}-70^\circ$ ) [10, 11, 12].



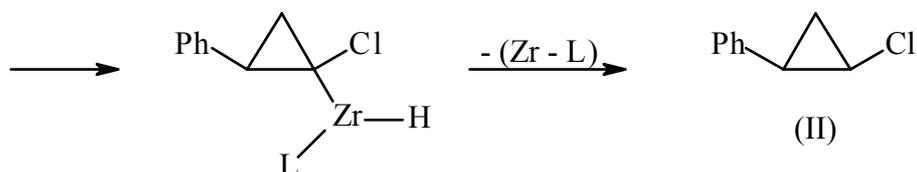
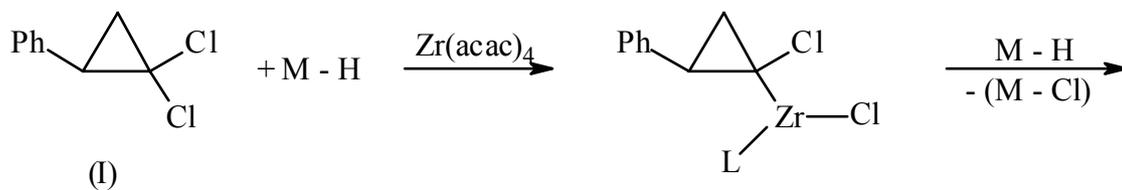
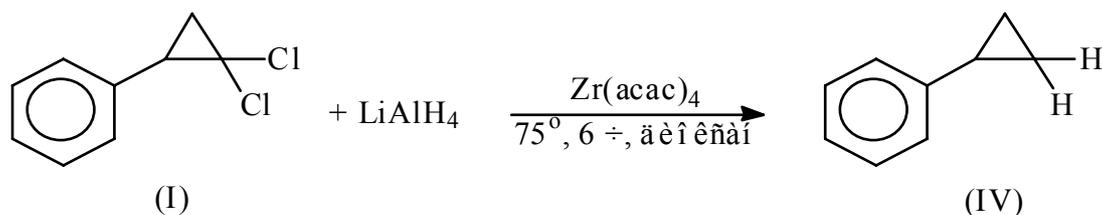
Механизм реакции восстановления Na в жидком аммиаке скорее всего включает в себя последовательный перенос электронов от Na в  $\text{NH}_3$  к субстрату, причем восстановление дигалогенидов, по-видимому, протекает ступенчато. При этом возможно промежуточное образование или карбаниона, или радикала, который может далее реагировать с растворителем или присоединять другой электрон, давая карбанион:





б)  $\text{LiAlH}_4$  в диоксане в присутствии комплексов титана и циркония [23]

Восстановление *gem*-дихлорциклопропанов гидридами проходит через стадию окислительного присоединения последних к центральному атому катализатора путем расщепления стерически наиболее доступной транс С–Cl связи, в результате чего можно ожидать преимущественного образования в этих условиях *cis*-моногалогенциклопропанов:



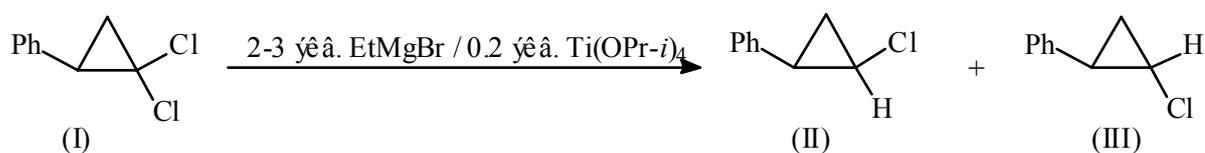
$\text{L} = \text{acac}, \text{M}$

$\text{LiAlH}_4$  в диоксане в присутствии катализатора  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  позволяет получить цис-изомер (II) и фенилциклопропан (IV) в соотношении 62:38 с общим выходом ~ 100%.

Оптимально для образования (II) из (I) использование двукратного мольного избытка  $\text{LiAlH}_4$  при соотношении (I): $\text{Zr}(\text{acac})_4=70:1$ . Увеличение или уменьшение количества восстановителя, а также катализатора снижает стереоизбирательность реакции и выход цис-изомера (II). В отсутствие катализатора или в присутствии соединения других непереходных металлов (например, Fe, Ni, Co, Pd) восстановление (I) проходит неселективно, при этом образуются цис- (II) и транс- (III) изомеры с общим выходом ~ 30%.

в) Этилмагнийбромид в присутствии тетраизопропоксида титана

В работе [24] найден удобный препаративный метод восстановительного дегалогенирования *gem*-дигалогенциклопропанов (I) в соответствующие стереоизомерные моногалогениды (II) и (III) с выходом до 80% путем взаимодействия с 2-3 экв. этилмагнийбромида ( $\text{EtMgBr}$ ) в присутствии каталитических количеств тетраизопропоксида титана ( $\text{Ti}(\text{OPr-}i)_4$ ).



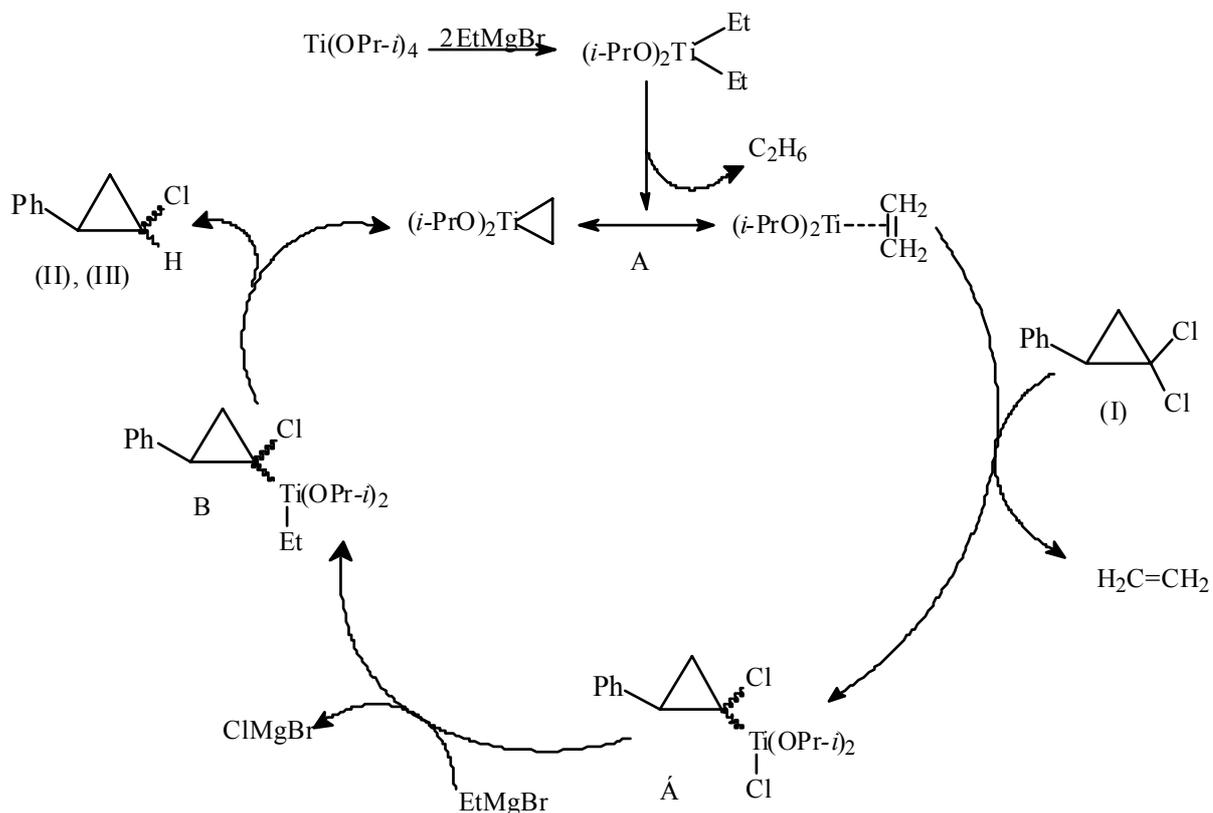
Замена этилмагнийбромида на изопропилмагнийбромид или изменение количества катализатора от 10 до 40% не оказывает существенного влияния на соотношение образующихся при восстановлении дихлорида (I) изомерных монохлоридов (II) и (III), тогда как использование четырех эквивалентов реактива Гриньяра в реакции с дихлоридом (I) приводит к преимущественному получению фенилциклопропана (табл. 1).

**Таблица 1**

Влияние условий реакции соединения (I) с EtMgBr в присутствии Ti(OPr-*i*)<sub>4</sub> на состав продуктов восстановления

Мольное соотношение реагентов		Состав реакционной смеси, %		
EtMgBr	Ti(OPr- <i>i</i> ) <sub>4</sub>	(I)	(II)	(III)
1	0.2	95	3	2
2	0.2	45	30	25
2	0.4	50	27	23
3	0.05	60	24	16
3	0.1	5	48	47
3	0.2	-	56	44
3	0.3	-	58	42
4	0.2	-	32	3

Восстановительная активность алкилмагниггалогенидов в присутствии тетраизопропоксида титана на *gem*-дигалогенциклопропаны (I) может быть объяснена промежуточным образованием титанацклопропановых интермедиатов (A) [25, 26]. При взаимодействии промежуточного соединения (A) с дихлоридом (I) происходит внедрение атома металла в связь углерод-галоген с образованием  $\alpha$ -галогеноциклопропилтитанового соединения (B) и вытеснение этилена. Алкилирование соединения (B) этилмагнигбромидом и диспропорционирование образующегося продукта реакции (B) приводит к соответствующим продуктам восстановления (II) и (III) и регенерации титанацклопропанового интермедиата (A).



г)  $\text{NaBH}_4$ , пропанол-2 (комплексы родия в качестве катализаторов)

Комплексы родия, закрепленные на модифицированных силикагелях, проявили высокую активность в восстановлении *гем*-дигалогидроциклопропанов переносом водорода от пропанола-2 и  $\text{NaBH}_4$  [27]



При использовании в качестве донора водорода пропанола-2 протекает только парциальное восстановление исходных дигалогенидов. В работе отмечено, что в отсутствие катализатора отдельно взятый КОН в пропаноле-2 (82,4°, Ar) не проявляет активности в гидрогенолизе связи C – Hal.

Двукратное уменьшение содержания КОН в смеси приводит к снижению скорости реакции в 1,4 раза. Восстановление *гем*-дигалогенидов пропанолом-2 характеризуется преимущественным образованием *цис*-изомера (соотношение *цис*:*транс*=2,6-1,8:1).

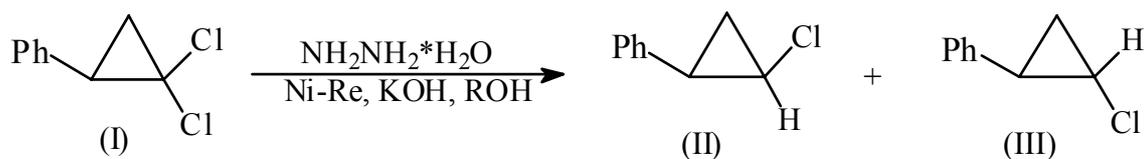
Характер процесса гидрогалогенирования существенно меняется при использовании в качестве источника водорода  $\text{NaBH}_4$ . Так, скорость парциального восстановления 1,1-дихлорфенилциклопропана возрастает в 30 раз. Образующийся монохлорид подвергается дальнейшему дегалогенированию в фенилциклопропан. Скорость замещения второго атома хлора намного ниже, чем первого. Вследствие этого в реакционной смеси накапливается преимущественно продукт парциального восстановления (93,3%). Наряду с ним в катализате содержится 2% фенилциклопропана и 4,7% продукта раскрытия циклопропанового кольца.

Авторы работы [27] подчеркнули, что  $\text{NaBH}_4$  в отсутствие катализатора в растворе пропанола-2 не восстанавливает хлорпроизводные циклопропана. С целью предотвращения дезактивации катализатора и раскрытия трехчленного цикла выделяющийся HCl связывали при помощи CaO.

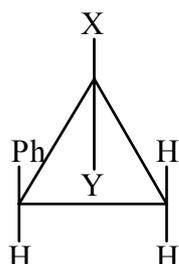
д) гидразин-гидрат в присутствии никеля Ренея

Восстановление *гем*-дихлорциклопропановых соединений (I)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в присутствии Ni(Re) в спиртах протекает селективно с образованием смеси *Z*-(II) и *E*-(III) монохлорциклопропанов (общий выход 86%) [8]. Соотношение изомеров (II) и

(III) устанавливали методами ГЖХ и ПМР спектроскопии. Предпочтительным является образование Z-изомера: (II):(III)=2:1.



е) Дифенилфосфид калия [ $\text{K}^+\text{PPh}_2^-$ ]



- 1: X=Y=Cl
- 2: X=H; Y=Cl
- 3: X=Cl; Y=H
- 4: X=Y=H
- 5: X=Y=PPh<sub>2</sub>
- 6: X=Y=P(O)Ph<sub>2</sub>

При восстановлении 1,1-дихлоро-2-фенилциклопропана (I) ионом [ $\text{PPh}_2^-$ ] в  $\text{Me}_2\text{SO}$  вдобавок к небольшим количествам (II) и (III) был получен и выделен в результате окисления в виде (VI) бис(фосфин) (V) [28]. Этот продукт замещения, возможно, был получен вследствие процесса элиминирования-присоединения [29].

При проведении реакции в жидком аммиаке (вместо ДМСО ( $\text{Me}_2\text{SO}$ )) образовались монохлориды (II) и (III) (общий выход 88%), но продукт замещения не был получен.

### 2.1.2. Арил-гем.-дихлорциклопропаны в реакциях электрофильного ароматического замещения

Электрофильное ароматическое замещение арилдихлорциклопропанов и другие их химические превращения, оставляющие неизменной дихлорциклопропильную группировку, позволяют перейти к трудно- или вообще недоступным иными методами соединениям являющимися, в частности, потенциально физиологически активными.

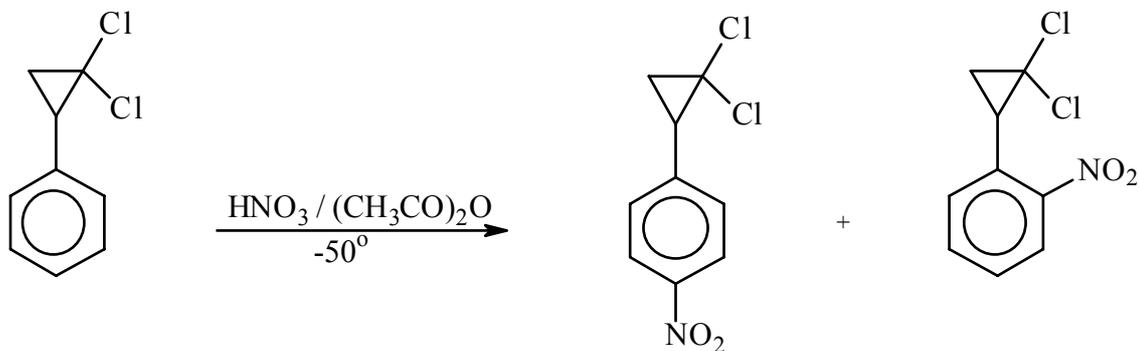
Данные реакции представляют также определенный теоретический интерес, поскольку можно оценить характер и степень взаимного влияния бензольного и

дихлорциклопропанового колец, выражающихся в изменении их реакционной способности.

Известно, что трехуглеродный цикл в сопряжении с бензольным проявляет повышенную устойчивость к гетеролизу. В то же время трехуглеродный цикл обладает сильными электронодонорными свойствами, и связанное с ним ароматическое ядро легко вступает в реакции электрофильного ароматического замещения [30, 31]. Введение в трехуглеродный цикл атомов хлора должно снижать электронодонорные свойства трехуглеродного цикла при одновременном увеличении его стабильности.

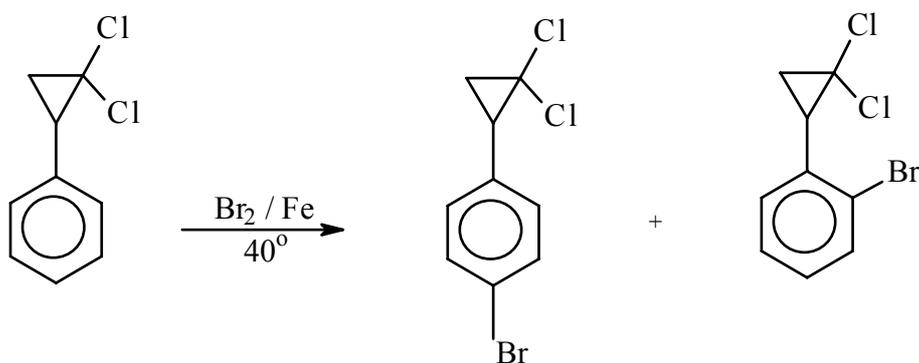
В работах [32, 33] исследовано поведение 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана в реакциях ацетилирования, бромирования и нитрования.

Как оказалось, нитрование 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана протекает гладко при применении в качестве нитрующего агента дымящей  $\text{HNO}_3$  в уксусном ангидриде при  $-25^\circ$ , тогда как нитрат меди в  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  оставляет 1,1-дихлор-2-фенилциклопропан неизменным. Продукт нитрования 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана представляет собой, по данным ГЖХ, элементного анализа и ПМР- и ИК- спектров, в основном смесь двух изомерных моонитропроизводных в количестве  $\sim 71,5$  и  $\sim 28\%$  (общий выход 70%), причем трехуглеродный цикл в этих условиях не затрагивается. Сравнение спектров ПМР и хроматограмм полученной смеси и преобладающего в ней изомера, выделенного в чистом виде с теми же характеристиками заведомого 1,1-дихлор-2-(4-нитрофенил)циклопропана [34] позволило авторам работы установить, что нитрование 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана в принятых условиях в основном проходит в *para*-положение с образованием 1,1-дихлор-2-(4-нитрофенил)циклопропана. Принимая во внимание величину магнитной анизотропии нитро-группы [35] и сопоставляя ПМР-спектры продуктов нитрования 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана и 1,1-дихлор-2-(4-метилфенил)циклопропана, было сделано заключение, что в качестве второго компонента при нитровании 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана образуется *ortho*-изомер - 1,1-дихлор-2-(2-нитрофенил)циклопропан. Кроме того, продукты нитрования 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана наряду с 1,1-дихлор-2-(4-нитрофенил)циклопропаном и 1,1-дихлор-2-(2-нитрофенил)циклопропаном, содержали 0,6% примеси, которая могла быть, как считают авторы, соответствующим *meta*-изомером.



Таким образом, нитрование 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана приводит к смеси соответствующих *орто*- и *пара*-изомеров в соотношении ~ 1:2,5.

Бромирование 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана требует жестких условий (40°) проведения реакции и применения катализатора (железные стружки), приводя с общим выходом до 65% к соответствующим изомерным монобромидам. В частности, продукт бромирования 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана, согласно данным ГЖХ и спектров ПМР, состоит из двух изомеров в соотношении 85:15. При этом преобладающий изомер, который был выделен в чистом виде, по времени удерживания и спектральным характеристикам оказался идентичным 1,1-дихлор-2-(4-бромфенил)циклопропану, синтезированному авторами работ [32, 33] также [34] присоединением дихлоркарбена к *n*-бромстиролу. Из величины магнитной анизотропии связи С – Br [35] и сравнения спектров ПМР продуктов бромирования 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана и 1,1-дихлор-2-(4-метилфенил)циклопропана следует, что другим изомером, образующимся при бромировании 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана в меньших количествах, является 1,1-дихлор-2-(2-бромфенил)циклопропан:



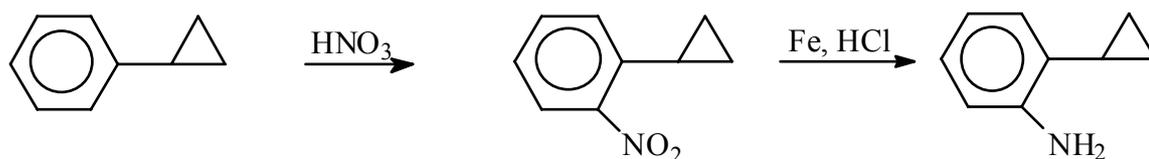
В отличие от бромирования и нитрования, осуществить ацелирование 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана в условиях, описанных для подобного превращения его углеводородного аналога – фенилциклопропана [31, 36, 37], авторам работы [33] не удалось.

Таким образом, гем.-дихлорциклопропильная группа при бромировании, как и при нитровании, направляет заместитель преимущественно в *para*-положение бензольного ядра, тогда как циклопропильная приводит к преимущественному *орто*-замещению, что можно объяснить различием в индукционном эффекте этих групп, а также созданием гем.-дихлорциклопропилом значительных препятствий для атаки *орто*-положения.

## 2.2. Получение нитрофенилциклопропанов и циклопропиланилинов

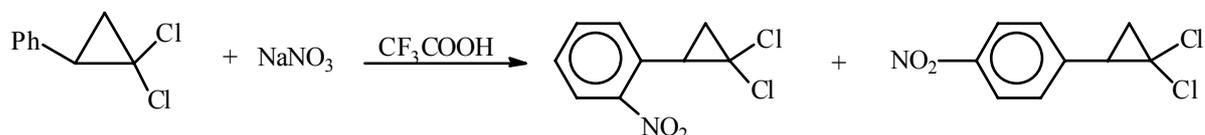
### 2.2.1. Получение нитрофенилциклопропанов

а) В 1959 году группой ученых лаборатории органического синтеза (кафедра органической химии, МГУ им. Ломоносова) была разработана методика нитрования фенилциклопропана, позволяющая получать моонитропроизводное с высокими выходами (70-75%) [32, 38]. Нитрование осуществлялось действием на фенилциклопропан дымящей азотной кислоты в уксусном ангидриде при  $-50^{\circ}$ . Положение нитрогруппы в полученном нитросоединении устанавливалось окислением. Было показано, что это нитросоединение практически не окисляется нейтральными и щелочными растворами перманганата калия; его удалось окислить в условиях, применяемых для окисления нитротолуолов [39], т.е. действием бихромата калия в растворе 50% серной кислоты при нагревании. Продуктом окисления явилась *o*-нитробензойная кислота (выход 75%); следовательно, нитрогруппа вступила в *орто*-положение бензольного кольца [38]. Полученный *o*-нитрофенилциклопропан был восстановлен далее в соответствующий амин.

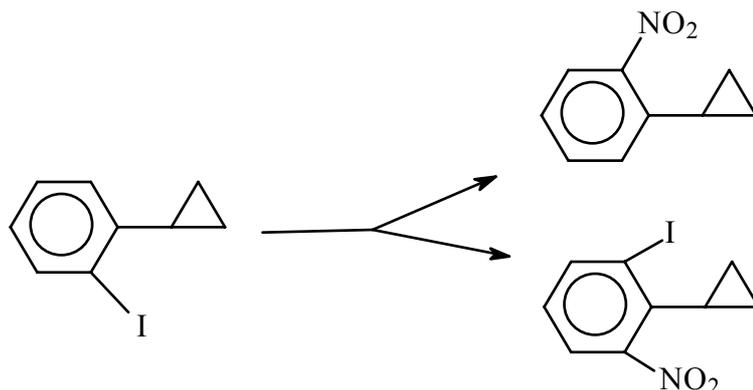


Позднее авторами работы [32] было доказано, что нижекипящая фракция нитрофенилциклопропана ( $106^{\circ}$  при 6 мм, 75%) является *орто*-нитропроизводным, а вышекипящая ( $122^{\circ}$  при 5 мм, 18%) – *para*-нитропроизводным [38].

б) При нитровании *гем*-дихлорфенилциклопропана нитратом натрия в трифторуксусной кислоте (0°) при разных соотношениях реагентов (1:1, 1:2, 1:3) во всех случаях была получена смесь *орто*- и *пара*-нитрофенил-*гем*-дихлорциклопропанов в соотношении 1:1,45 [40].



в) В работе [41] приведена реакция нитрования *орто*-иод-фенилциклопропана в условиях, применяемых для нитрования фенилциклопропана [32] (т.е. действием на *орто*-иод-фенилциклопропан дымящей азотной кислоты в уксусном ангидриде при -50°), результатом которой явилось образование 2-нитрофенилциклопропана (~53%).

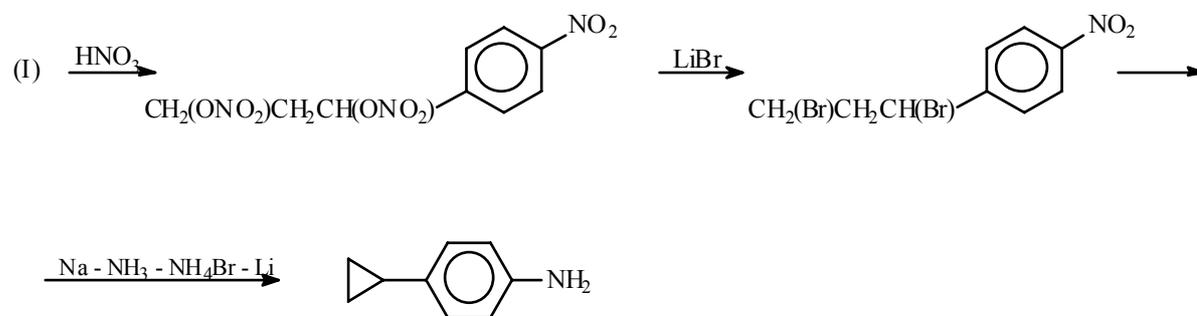


Но, т.к. реакция сопровождается рядом побочных процессов, ее нельзя брать за основу метода получения нитрофенилциклопропанов.

### 2.2.2. Получение циклопропиланилинов

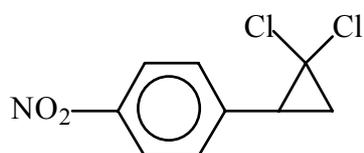
В данном литературном обзоре нами была рассмотрена работа [32], авторами которой предложена методика синтеза *о*-циклопропиланилина. Данное соединение было получено восстановлением соответствующего нитрофенилциклопропана Fe-опилками в HCl<sub>(конц.)</sub>.

Сотрудниками Университета г.Гента (Бельгия) был предложен синтез *п*-циклопропиланилина в результате серии превращений из 4-фенил-1,3-диоксана (I) [42]:



### 2.2.3. Физиологическая активность полученных соединений

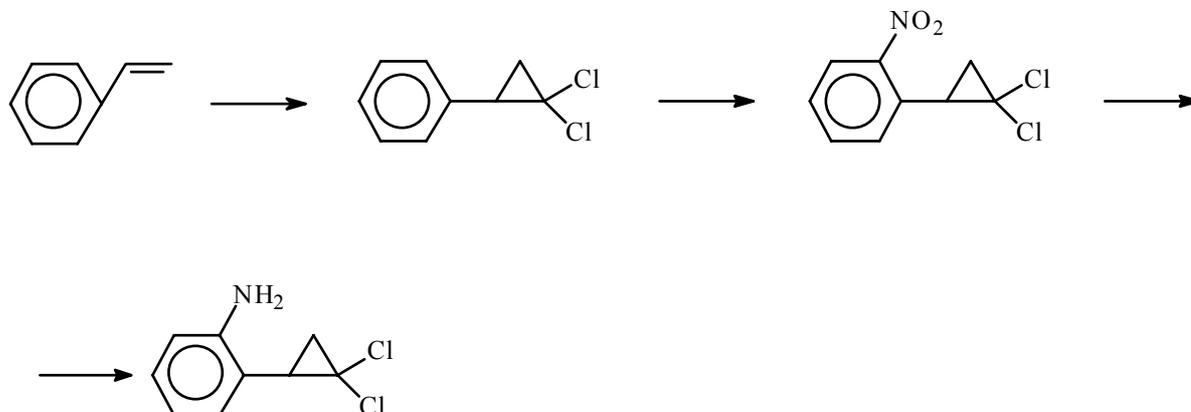
Нитрозамещенные дигалогенфенилциклопропаны типа



Обладают фунгицидной, инсектицидной и гербицидной активностью и могут использоваться как пестицидные добавки к пластмассам, лакам и краскам [43].

### 3. Обсуждение результатов

Для получения 1,1-дихлор-2-(2-аминофенил)циклопропана мы провели трехстадийный синтез:

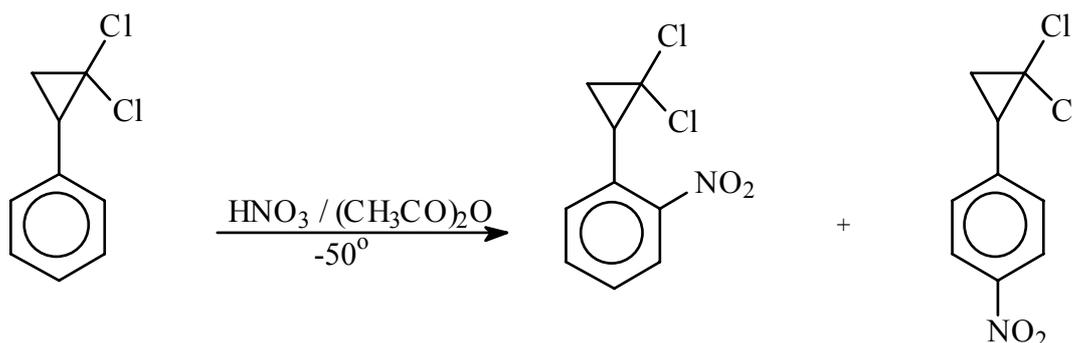


1,1-дихлор-2-фенилциклопропана был получен из стирола по следующей схеме:



В литературе имеются данные, что *гем*-дигалогензамещенное циклопропановое кольцо менее склонно к раскрытию трехчленного цикла, чем незамещенное [30, 31, 32], поэтому в реакциях электрофильного замещения *гем*-дигалогензамещенного фенилциклопропана можно использовать более жесткие условия, чем в аналогичных реакциях для фенилциклопропана.

Синтез смеси 1,1-дихлор-2-(2-нитрофенил)циклопропана и 1,1-дихлор-2-(4-нитрофенил)циклопропана (общий выход 70%) проводили нитрованием 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана дымящей азотной кислотой в уксусном ангидриде при  $-25^\circ$ .



Присутствие двух нитропроизводных определили по ТСХ. Разделение и подтверждение строения полученной смеси не проводили.

1,1-дихлор-2-(2-аминофенил)циклопропан был получен восстановлением и последующим разделением на колонке с окисью алюминия ( $Al_2O_3$ ) (элюент – эфир : петролейный эфир=1:5) смеси 1,1-дихлор-2-(2-нитрофенил)циклопропана и 1,1-дихлор-2-(4-нитрофенил)циклопропана Fe-опилками в  $HCl_{(конц.)}$ . Так как нас интересовало строение *o*-изомера, оно было подтверждено данными спектра ПМР.

Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.) 1,8-2,2 м ( $CH_2$  в ЦПК); 2,6-2,7 м ( $NH_2$ ); 3,75 с ( $CH$  в ЦПК); 6,7-7,3 м ( $C_6H_4$ ).

## **Экспериментальная часть**

### **4.1. Синтез 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана**

К 33,5 г (0,3 моль) стирола в 160 мл хлороформа добавили 0,5 г триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) и к смеси при энергичном перемешивании прибавляли по каплям 160 мл 50%-ного раствора едкого натра (NaOH). Сначала по каплям прибавили 16-26 мл раствора и, дождавшись начала экзотермической реакции (контролировали процесс с помощью термометра), постепенно прибавили остальную часть раствора щелочи, поддерживая равномерное кипение реакционной смеси. Добавив все количество щелочи, массу перемешивали 2 часа при комнатной температуре, затем вылили в 800 мл холодной воды. Органический слой отделили, водный экстрагировали хлороформом (два раза по 80 мл), экстракты объединили, промыли насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и высушили над  $\text{CaCl}_2$ . Упарив растворитель, остаток перегнали в вакууме при  $T_{\text{кип.}}$  121-122° при 20 мм. Получили 50,5 г (84%) 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана.

### **4.2. Синтез смеси о- и п-замещенных нитрофенилциклопропанов**

К 205 мл охлажденного до -50° уксусного ангидрида при постоянном энергичном перемешивании прибавляли по каплям дымящую  $\text{HNO}_3$  (94,4 мл,  $d$  1,5). Смыв с капельной воронки остатки азотной кислоты уксусным ангидридом, в течение 20 минут добавляли 50,5 г (0,3 моль) дихлорида (температура реакционной смеси не должна подниматься выше -40°). Перемешивание продолжали еще 30 минут при -25 ÷ -20° (температура реакционной смеси не должна подниматься выше -15°), затем вылили охлажденную реакционную массу в 1400 мл горячей воды. Выделившийся маслянистый слой отделили, водный слой экстрагировали эфиром, затем растворы объединили, промыли водой, 2 н. раствором соды, снова водой и высушили хлористым кальцием ( $\text{CaCl}_2$ ). Перегонкой при  $T_{\text{кип.}}$  147-148° (4 мм) выделили 114 г (70%) смеси моонитропроизводных, содержащей 1,1-дихлор-2-(2-нитрофенил)циклопропан и 1,1-дихлор-2-(4-нитрофенил)циклопропан в соотношении 1:2,5 [33] (определено по ТСХ).

### 4.3. Синтез 1,1-дихлор-2-(2-аминофенил)циклопропана

Смесь 114 г (0,5 моль) полученных нитросоединений (1,1-дихлор-2-(2-нитрофенил)циклопропан и 1,1-дихлор-2-(4-нитрофенил)циклопропан), 129,8 г мелких железных опилок, 104 мл конц. HCl, 130 г CaCl<sub>2</sub> кипятили при интенсивном перемешивании 1 час. Затем добавили 40 г Fe (опилки) и 150 мл конц. HCl и кипятили еще 1 час. Реакционную массу обработали щелочью (NaOH) до сильно щелочной реакции. Продукты восстановления экстрагировали 1 л бензола. Бензольный раствор промыли водой, затем упарили. Получили 36 г (~36%) смеси аминов. На колонке с окисью алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (элюент – эфир : петролейный эфир=1:5) были выделены две чистые фракции: 11,5 г (32%) 1,1-дихлор-2-(4-аминофенил)циклопропана и 14 г (40%) 1,1-дихлор-2-(2-аминофенил)циклопропана. При стоянии из обоих веществ выпали кристаллы: 1,1-дихлор-2-(4-аминофенил)циклопропан T<sub>пл.</sub> 57-58° (из водного спирта), 1,1-дихлор-2-(2-аминофенил)циклопропан T<sub>пл.</sub> 49°. Строение *o*-изомера было подтверждено данными спектра ПМР.

## **5. Выводы**

1. Проведен трехстадийный синтез 1,1-дихлор-2-(2-аминофенил)циклопропана. Его строение подтверждено данными спектра ПМР.

2. Осуществлен анализ литературных данных, касающихся реакций электрофильного замещения и восстановления арил-*гем*-дигалоциклопропанов, а также способов получения нитрофенилциклопропанов и циклопропиланилинов.

## 6. Список литературы

- [1] Barlet R., Vo-Quang Y. // Bull. Soc. Chim. 1969. №10. P. 3729-3760; Кулинкович О.Г. // Современные проблемы органической химии. 1987. Вып. 9. С. 161-193.
- [2] Leandre G., Monti H., Bertrand M. // Tetrahedron. 1974. Vol. 30. №2. P. 283-287; Sidnes L. K. // Acta Chem. Scand. 1978. Vol. 32B. №1. P. 47-55.
- [3] Якушкина Н. И., Захарова Г. А., Сурмина Л. С., Болесов И. Ф. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. С. 1834-1838.
- [4] Дьяченко А. И., Корнева О. С., Нефедов О. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. Вып. 11. С. 2653-2654.
- [5] McRinney M. A., Nagarajan S. // J. Org. Chem. 1979. Vol. 44. №13. P. 2233-2238.
- [6] Sydnes L. K., Skatteboll L. // Acta Chem. Scand. 1978. Vol. 32B. №9. P. 632-638.
- [7] Джемилев У. М., Гайсин Р. Л., Турчин А. А., Халикова Н. Р., Байкова И. П., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. Вып. 5. С. 1080-1087.
- [8] Молчанов А. П., Калямин С. А., Костиков Р. Р. // ЖОрХ. 1994. Т. 30. Вып. 9. С. 1304-1306.
- [9] Reyne F., Brun P., Waegell B. // Tetrahedron Lett. 1990. Vol. 31. №32. P. 4597-4600.
- [10] Нефедов О. М. // Докт. дисс. ИОХ АН СССР. 1967. С. 217-222, 234.
- [11] Новицкая Н. Н. // Дисс. работа. ИОХ АН СССР. 1965. С. 46-55, 103.
- [12] Нефедов О. М., Новицкая Н. Н., Петров А. Д. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. С. 629.
- [13] Walborsky H. M., Chen C.-J., Webb J. L. // Tetrahedron Lett. 1964. P. 3551.
- [14] Walborsky H. M. // Record. Chem. Progr. 1962. Vol. 23. P. 75.
- [15] Walborsky H. M., Young A. E., // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. P. 3288.
- [16] Piers J. B., Walborsky H. M. // J. Org. Chem. 1968. Vol. 33. P. 1962.
- [17] Verkado P. R., De Vries K. S., Wepster B. M. // Rec. Trav. Chim. 1964. Vol. 83. P. 367.
- [18] Hoff M. B., Greenlee K. W., Boord C. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. P. 3329.
- [19] Walborsky H. M., Jonson F. P., Piers J. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90. P. 5222.
- [20] Landgrebe J. A., Kirk A. G. // J. Org. Chem. 1967. Vol. 32. P. 3499.
- [21] Walborsky H. M., Piers J. B. // J. Org. Chem. 1968. Vol. 33. P. 4102.
- [22] Нефедов О. М., Новицкая Н. Н., Ширнев В. И. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. С. 1089.

- [23] Джемилев У. М., Гайсин Р. Л., Турчин А. А., Толстикова Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. Вып. 9. С. 2084-2087.
- [24] Кулинкович О. Г., Астапович И. В., Масалов Н. В. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 9. С. 1327-1329.
- [25] Кринкович О. Г., Свиридов С. В., Василевский Д. А., Притыцкая Т. С. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 10. С. 2244-2245.
- [26] Кринкович О. Г., Свиридов С. В., Василевский Д. А., Савченко А. И., Притыцкая Т. С. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. Вып. 2. С. 294-298.
- [27] Довганюк В. Ф., Шарф В. З., Сагинова Л. Г., Антокольская И. И., Большакова Л. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. Вып. 3. С. 777-782.
- [28] Meijs G. F. // J. Org. Chem. 1987. Vol. 52. P. 3923-3925.
- [29] Shields T. C., Gardner P. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. P. 5425-5428.
- [30] Шабаров Ю. С., Колоскова Н. М., Донская Н. А., Лойм Н. А., Левина Р. Я. // ЖОрХ. 1966. Т. 2. С. 1798.
- [31] Hart H., Levitt G. // J. Org. Chem. 1959. Vol. 24. P. 1261.
- [32] Левина Р. Я., Шабаров Ю. С., Потапов В. К. // ЖОХ. 1959. Т. 29. С. 3233-3237.
- [33] Шафран Р. Н. // Дисс. работа. МГУ. 1973. С. 73-80.
- [34] Мальцев А. К., Штейншнейдер А. Я., Кессеник А. В., Нефедов О. М. // ТЭХ. 1972. Т. 8. С. 265.
- [35] Jackman L. M., Sternhell S. // Applic. of Nuclear Magnetic Reson. Spectrosc. in Org. Chem. Pergamon. Press. 1969. P. 228.
- [36] Левина Р. Я., Гембицкий П. А., Костин В. Н., Шостаковский С. М., Трещова Е. Г. // ЖОХ. 1963. Т. 33. С. 365.
- [37] Левина Р. Я., Гембицкий П. А. // ЖОХ. 1961. Т. 31. С. 3480.
- [38] Шабаров Ю. С., Потапов В. К., Левина Р. Я. // ЖОХ. 1964. Т. 34. С. 3127-3128.
- [39] Синтезы орг. преп. 1949. Сб. 1. ИЛ. С. 256.
- [40] Сагинова Л. Г., Альхамдан М., Петросян В. С. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. хим. 1998. Т. 39. №5. С. 339-343.
- [41] Шабаров Ю. С., Мочалов С. С., Новокрещенных В. Д., Волков Е. М., Ермишкина С. А. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. №7. С. 1907-1913.
- [42] Bruegelmans M., Anteunis M. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1975. Vol. 84. №12. P. 197-200.
- [43] Bruson H. A., Plant H. L. // Пат. США. 3558726. 1968. Vol. 30. №9.