

К. С. Фролова (к.х.н., н.с.)¹, Т. П. Зосим (к.х.н., м.н.с.)¹,
А. В. Ахмерова (магистрант)², И. Р. Рамазанов (д.х.н., проф.)^{1,2}

КАТАЛИЗИРУЕМАЯ $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ РЕАКЦИЯ БИНОРА-*S* С ОРГАНИЧЕСКИМИ НИТРИЛАМИ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ

¹ Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория каталитического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: tania-ygnty@yandex.ru
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

К. S. Frolova¹, T. P. Zosim¹, A. V. Akhmerova², I. R. Ramazanov^{1,2}

$[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ -CATALYZED REACTION OF BINOR-*S* WITH ORGANIC NITRILES IN MICROWAVE ACTIVATION CONDITIONS

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: tania-ygnty@yandex.ru

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

Впервые установлено, что каталитическая система, состоящая из эквимольных количеств $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и *n*-толуолсульфоновой кислоты, позволяет в условиях микроволнового облучения (МВО) сократить время реакции амидирования бинора-*S* органическими нитрилами (пропионитрил, циклопропилнитрил, адмантилкарбонитрил, 1,4-дицианобутан, бензонитрил, *o*-толуонитрил) в растворе толуола с нескольких часов до 15 мин. Выход соответствующих амидов составил 89–97 %. Кроме того, использование бинарной каталитической системы в условиях МВО позволило добиться четырехкратного уменьшения количества используемого органического нитрила, сокращения времени протекания реакции и снижения температуры реакции по сравнению с ранее известным методом амидирования бинора-*S*.

Ключевые слова: амидирование; бинор-*S*; катализ; нитрилы; Риттера реакция.

It has been established for the first time that the catalytic system $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ makes it possible, under microwave irradiation, to reduce the reaction time of binor-*S* amidation with organic nitriles (propionitrile, cyclopropyl nitrile, adamantyl carbonitrile, 1,4-dicyanobutane, benzonitrile, *o*-tolunitrile) in toluene solution for up to 15 min. The yield of the corresponding amides was 89–97 %. Thus, the use of a binary catalytic system under microwave irradiation made it possible to achieve a fourfold decrease in the amount of organic nitrile used, a reduction in the reaction time, and a decrease in the reaction temperature compared to the previously known method of binor-*S* amidation.

Key words: amidation; binor-*S*; catalysis; nitriles; Ritter reaction.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 22-73-00251). Структурные исследования проводились в региональном центре коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

This work was financially supported by the RSCF (Project No. 22-73-00251). Structural studies were carried out at the regional center for collective use «Agidel» of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of RAS.

Дата поступления 01.03.23

Одним из классических методов и наиболее используемых методов синтеза N-замещенных амидов является реакция Риттера, заключающаяся во взаимодействии таких нуклеофильных агентов, как спирты, галогеналканы или олефины с нитрилами и водой и катализируемая как минеральными кислотами (серная или плавиковая), так и комплексами и солями переходных металлов (Cu, Co, Fe или Nb) ^{1,2}.

Особый интерес представляет реакция Риттера циклопропановых соединений с органическими нитрилами. Известно несколько примеров катализируемого раскрытия циклопропанового кольца циклопропанолов, циклопропилкетон и арилциклопропанов ^{3, 4}, а также амидирование дельтациклена, бинора-S и циклопропансодержащих норборнаноуглеводородов органическими нитрилами в автоклаве при температуре 140–150 °С в течение 6–12 ч ^{5–7}.

Недостатком этих реакций является необходимость использования 10–16-кратного избытка органического нитрила и проведения реакции при высоком давлении в автоклаве.

Несмотря на квантово-химическое моделирование отдельных стадий присоединения нитрилов к бинору-S ⁵, а также кинетические исследования с использованием различных концентраций нитрилов и FeCl₃ в реакции с циклопропансодержащими норборнаноуглеводородами ⁷, механизм катализа реакции солями железа остается неопределенным.

Анализируя упомянутые выше исследования, можно сделать вывод, что, хотя FeCl₃ и может гидролизаться в условиях реакции с выделением HCl, однако результаты экспериментов невозможно объяснить воздействием единственно только образующейся *in situ* кислоты. Было сделано предположение, что сложный комплекс железа, содержащий HCl, ацетонитрил и воду, отвечает за процесс амидирования ⁷. Мы предположили, что использование бинарной каталитической системы, состоящей из кристаллогидрата соли железа и кислоты, позволит ускорить изучаемую реакцию, и, возможно, снизить температуру проведения реакции. В качестве основного катализатора и источника молекул воды в реакции мы использовали 20% мол. FeCl₃·6H₂O.

Таким образом, с целью поиска более эффективных каталитических систем для амидирования циклопропансодержащих полициклических углеводородов, нами была изучена реакция бинора-S с органическими нитрилами в присутствии бинарной каталитической системы, состоящей из FeCl₃·6H₂O и ряда кислот.

Кроме того, поскольку известно, что методы микроволновой активации (МВО) зачастую по-

зволяют значительно сократить время реакции ⁸, дополнительно было изучено влияние микроволновой активации на исследуемую реакцию.

Предварительными экспериментами установлено, что реакция бинора-S с 16 эквивалентами пропионитрила **2a** в присутствии 20% мол. FeCl₃·6H₂O при атмосферном давлении и температуре 100 °С в условиях МВО приводила за 30 мин к селективному образованию амида **3a** при конверсии 50% исходного полициклического углеводорода **1** (схема 1). Увеличение времени микроволнового облучения до 1 ч способствовало увеличению конверсии лишь до 65%. Таким образом, несмотря на то, что в условиях МВО нам удалось существенно снизить температуру реакции, степень конверсии бинора-S была неудовлетворительной. С целью повышения конверсии в качестве катализаторов были испытаны соли других металлов: CoCl₂, NiCl₂, NbCl₅, CuCl₂, AlCl₃, CuSO₄, TaCl₅, InCl₃, в количестве 20% мол. при одновременной добавке 1 эквивалента воды по отношению к бинору-S. Однако замена соли железа на соли этих металлов привела к резкому снижению конверсии бинора-S до 5–10 %, что свидетельствует о ключевой роли железного катализатора в изучаемой реакции.

С целью уменьшения количества используемого в реакции органического нитрила в качестве растворителя был использован толуол. Дело в том, что необходимость применения 16-кратного избытка органического нитрила в оригинальной методике ⁵ была обусловлена тем, что он играл роль как реагента, так и растворителя.

Мы установили, что каталитическая система, состоящая из 20% мол. FeCl₃·6H₂O и 20% мол. *n*-толуолсульфоновой кислоты, позволяет в условиях микроволнового облучения сократить время реакции амидирования с помощью органических нитрилов **2** в растворе толуола до 15 мин. Выход соответствующих амидов **3a-f** составил 89–97 % (схема 1). Конверсия бинора-S за 5 мин в условиях микроволнового облучения составила 80%. Катализ изучаемого превращения с помощью 20% мол. *n*-толуолсульфоновой кислоты в отсутствие FeCl₃·6H₂O приводит лишь к 15% конверсии исходного бинора-S при температуре 100 °С за 30 мин в условиях МВО.

Из испытанных каталитических систем наибольшей каталитической активностью и селективностью обладала бинарная система [FeCl₃·6H₂O–TsOH·H₂O] (табл. 1). Наименьшую каталитическую активность показала бинарная система на основе CF₃COOH (табл. 1). Следует отметить удобство практического использования бинарной каталитической системы, содержащей TsOH·H₂O.

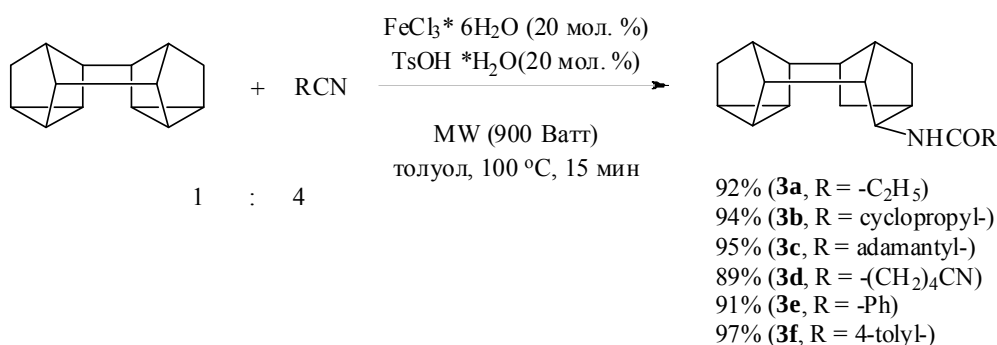
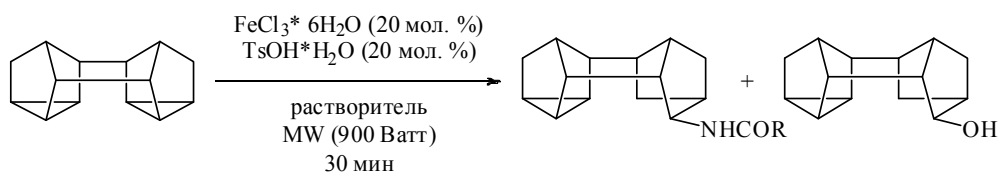


Схема 1



Растворитель	Т, °C	Конверсия бинора-S, %	3a	4
			Выход 3a, %	Выход 4, %
Толуол	100	100	92	0
Гексан	69	68	66	0
Циклогексан	81	59	57	0
ДМФА	100	75	20	50
ТГФ	66	50	25	23

Схема 2

Влияние состава
каталитической системы на выход 3a*

№	Каталитическая система	Выход 3a, %
1	FeCl ₃ ·6H ₂ O–TsOH·H ₂ O	92
2	FeCl ₃ ·6H ₂ O–H ₂ SO ₄	70
3	FeCl ₃ ·6H ₂ O–CF ₃ COOH	35

* Условия реакции: [Binor-S]:

[EtCN]:[FeCl₃·6H₂O]:[Кислота] = 1:4:0.2:0.2, толуол, 100 °C, 15 мин.

Использование вместо толуола таких растворителей, как гексан, циклогексан, ТГФ, ДМФА, привело к противоречивым результатам (схема 2). Так, при проведении реакции в гексане и циклогексане конверсия бинора-S составила 66 и 57 % соответственно за 30 мин. Температура проведения реакции соответствовала температурам кипения этих растворителей (69 и 81 °C, соответственно). Конверсия бинора-S в среде ДМФА при 100 °C за то же время составила 75%, но основным продуктом реакции в этом случае являлось гидроксипроизводное бинора-S 4, образующееся с выходом 50%. Выход амида 3a составил 20%. С меньшей конверсией (50%) проходит реакция в ТГФ, что согласуется с меньшей температурой кипения

растворителя. Соотношение соединений 3a и 4 составляет примерно 1:1. Таким образом, проведение реакции в полярных растворителях приводит к образованию значительных количеств гидроксипроизводного 4, которое, очевидно, является продуктом взаимодействия карбокатионного интермедиата с водой.

Таким образом, использование бинарной системы катализаторов 20% мол. FeCl₃·6H₂O и 20% *n*-толуолсульфоновой кислоты в условиях МВО позволило добиться четырехкратного уменьшения избытка используемого органического нитрила, сокращения времени протекания реакции и снижения температуры реакции до 100 °C по сравнению с ранее разработанной ⁵ методикой амидирования.

Экспериментальная часть

Исходные пропионитрил (99%, CAS 107-12-0), циклопропилцианид (98%, CAS 5500-21-0), 1,4-дицианобутан (99%, CAS 111-69-3), *o*-толунитрил (98%, CAS 529-19-1) производства фирмы «Acros Organics», 1-адамантанкарбонитрил (97%, CAS 23074-42-2), бензонитрил (99%, CAS 100-47-0) производства фирмы «Sigma-Aldrich» использовали без очистки. Бинор-S был синтезирован по методике ⁹. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на

спектрометре Bruker Avance-III 500 MHz (Германия) с рабочей частотой 500 и 125 МГц соответственно в CDCl_3 , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.27 м.д. для ядер ^1H , 77.1 м.д. для ядер ^{13}C). Масс-спектры зарегистрированы на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010Plus (капиллярная колонка SPB-5, $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$, газ-носитель – гелий, рабочая температура 40–300 °C, 8 °C/мин, температура испарения 280 °C, энергия ионизации 79 эВ). ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Vertex-70v в тонком слое или вазелине. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba 1106. Контроль протекания реакции и чистоту продуктов проводили методом ГЖХ на хроматографе Shimadzu GC-9A, GC-2014 (колонка $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, SE-30 Silicone).

Общая методика амидирования бинора-S.

В круглодонную одногорлую колбу объемом 10 мл помещали раствор 0.188 г (1 ммоль) бинора-S (1) в 1 мл толуола, 0.054 г (0.2 ммоль) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.04 г (0.2 ммоль) *n*-толуолсульфоновой кислоты, 4 ммоль нитрила **2** (0.23 г пропонионитрила, 0.43 г 1,4-дицианобутана, 0.27 г цикло-пропилнитрила, 0.47 г *o*-толуонитрила, 0.21 г бензонитрила, 0.32 г (2 ммоль) 1-адамantanкарбонитрила).

Колбу с реакционной смесью помещали в аппарат для микроволнового синтеза, снабженный обратным холодильником и магнитной мешалкой. Реакцию вели при температуре 100 °C (900 Вт) в течение 15 мин, после чего реакционную смесь промывали водой, экстрагировали этилацетатом ($3 \times 1 \text{ мл}$) и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем или перекристаллизовывали из этилацетата.

10-экзо-Пропиоамидогексацикло [9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1a). Выход 0.25 г (92%), белые кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 144–145 °C (из этилацетата). ИК спектр, (тонкий слой), ν , см^{-1} : 3478, 3300, 1635, 1553. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.50 с (1H, CH), 3.90 д (1H, CH), 2.24–1.98 м (1H, CH), 1.98–2.50 м (1H, CH), 2.50–2.015 м (2H, CH_2), 1.97–1.96 м (1H, CH), 1.87–1.85 (1H, CH), 1.73–1.70 м (2 H, CH_2), 1.57–1.44 м (2H, CH_2), 1.37–1.26 м (3H, CH, CH_2), 1.21–1.19 м (2H, CH_2), 1.12–1.09 м (4H, 2 CH_2), 0.98–0.91 м (1 H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 9.95 (C^{18}), 56.15 (C^{10}), 46.42 (C^9), 44.23 (C^1), 41.61 (C^2), 40.65 (C^8), 37.17 (C^7), 36.08 (C^{13}), 34.82 (C^{12}), 34.02 (C^{11}), 32.48 (C^{14}), 31.93 (C^6), 29.78 (C^{17}), 15.75 (C^5), 15.41 (C^3), 14.98 (C^4), 172.79 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 255 [$\text{M}]^+$ (20), 184 (24), 228 (49), 57 (69), 200 (100). Найдено, %: C, 79.40; H 8.97; N 5.50. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено, %: C, 79.33; H, 9.01; N, 5.44. M 255.37.

10-экзо-Циклопропиламидгексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1b). Выход 0.26 г (94%), белые кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 178–180 °C (из этилацетата). ИК спектр, (тонкий слой), ν , см^{-1} : 3319.95 (NH), 1640.73 (CO). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.69–0.7 м (2H, CH_2), 0.95–1.01 м (2H, CH_2), 1.07–1.15 м (2H, 2CH), 1.24–1.26 м (2 H, CH_2), 1.30–1.33 м (2H, CH_2), 1.39–1.41 м (1H, CH), 1.47–1.50 м (1 H, CH), 1.55–1.62 м (1H, CH), 1.74–1.82 м (2H, 2CH), 1.89–1.92 м (1H, CH), 2.01–1.99 м (1H, CH), 2.06–2.08 м (2H, 2CH), 2.10–2.12 м (1H, CH), 3.95–4.13 м (1H, CH–NH), 5.73 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 6.83 (C^{18}), 6.97 (C^{19}), 10.53 (C^{17}), 14.90 (C^4), 15.35 (C^3), 15.67 35 (C^5), 31.89 (C^6), 32.43 (C^{14}), 33.95 (C^{11}), 34.75 (C^{12}), 36.06 (C^{13}), 37.13 (C^7), 40.59 (C^8), 41.54 (C^2), 44.19 (C^1), 37.09 (C^{11}), 46.45 (C^9), 56.36 (C^{10}), 172.55 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 271.18 (2.1) [$\text{M}]^+$, 270.18 (19.8), 269.18 (100). Найдено, %: C 80.35; H 8.79; N 5.29. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено, %: C 80.26; H 8.61; N 5.20. M 271.39.

10-экзо-Адамантиламидгексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1c). Выход 0.35 г (95%), белые кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 216–218 °C (из этилацетата). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3320.76 (NH), 1624.83 (CO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.92 (C^4), 15.32 (C^3), 15.65 (C^5), 28.20 (C^{20} , C^{22} , C^{24}), 31.91 (C^6), 32.43 (C^{14}), 33.93 (C^{11}), 34.74 (C^{12}), 36.10 (C^{13}), 36.58 (C^{21} , C^{23} , C^{25}), 37.19 (C^7), 39.33 (C^{17} , C^{19} , C^{26}), 39.99 (C^2), 40.71 (C^8), 41.55 (C^1), 44.22 (C^9), 46.90 (C^{18}), 53.43 (C^{10}), 170.10 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 365.26 (3.8), 364.26 (27.5), 363.26 (100) [$\text{M}]^+$. Найдено, %: C 82.69, H 9.27, N 3.79. $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}$. Вычислено, %: C 82.60, H 9.15, N 3.85. M 363.54.

10-экзо-Цианобутанамидгексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1d). Выход 0.28 г (89%), желтое масло. ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 1636.49 (CO), 3299.30 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.00–1.03 м (2H, CH_2), 1.15–1.17 м (1H, CH), 1.23–1.27 м (2H, CH_2), 1.33–1.35 м (2H, CH_2), 1.47–1.50 м (1H, CH), 1.54–1.61 м (1H, CH), 1.69–1.70 м (1H, CH), 1.72–1.80 м (4H, 2 CH_2), 1.89–1.92 м (1H, CH), 1.97–2.01 м (1 H, CH), 2.02–2.04 м (1H, CH), 2.06–2.08 м (1H, CH), 2.16–2.20 т (2H, CH_2), 2.35–2.39 т (2H, CH_2), 2.54–2.60 дд (1H, CH), 2.84–2.90 дд (1H, CH), 3.90–3.95 м (1H, CH), 4.08–4.14 м (1H, CHNH), 5.30–5.37 д (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.91 (C^4), 15.35 (C^3), 15.69 (C^{19}), 17.01 (C^5), 24.65 (C^{17}), 24.92 (C^{18}), 31.85 (C^6), 32.35 (C^{14}), 33.93 (C^{11}), 34.74 (C^{16}), 35.39 (C^{12}), 36.00 (C^{13}), 37.09 (C^7), 40.55 (C^2), 41.49 (C^8), 44.11 (C^1), 46.41 (C^9), 56.24 (C^{10}), 119.68 (CN), 170.8 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 312.21 (2.5), 311.21 (22), 310 (100) [$\text{M}]^+$. Найдено, %: C 77.45; H 8.39; N 9.11. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 77.38; H 8.44, N 9.02. M 310.43.

10-экзо-Бензамидогексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1e). Выход 0.28 г (91%), белые кристаллы, $T_{пл}$ 180–181 °C (из этилацетата). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 3306, 3058, 2936, 2865, 1630, 1536. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 7.47–7.43 м (2H, CH₂), 7.74–7.72 м (2H, CH₂), 7.40–7.36 м (1H, CH), 6.15–6.13 м (2H, NH), 4.137–4.094 м (1H, CHNH), 2.10–2.02 м (2H, CH₂), 1.97–1.75 м (4H, 2CH₂), 1.65–1.53 м (1H, CH), 1.45–1.35 м (2H, CH₂), 1.29–1.26 м (1H, CH), 1.19–1.16 м (2H, CH₂), 1.05–1.03 м (1H, CH), 0.97–0.89 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 15.06 (C³), 15.47 (C⁵), 15.83 (C⁴), 31.99 (C⁶), 32.52 (C¹¹), 34.04 (C¹⁴), 34.87 (C¹²), 36.23 (C¹³), 37.27 (C⁷), 40.75 (C⁸), 41.64 (C¹), 44.28 (C⁹), 46.54 (C²), 56.86 (C¹⁰), 126.94 (C¹⁸, C²⁰), 128.51 (C¹⁹, C²¹), 131.20 (C²²), 135.10 (C¹⁷), 166.59 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн}}$, %): 304 (7), 117 (10), 185 (22), 305 [M]⁺ (30), 200 (91), 105 (100). Найдено, %: C 82.50, H 7.67, N 4.50. C₂₁H₂₅NO. Вычислено, %: C 82.58, H 7.59, N 4.59. M 305.41.

Литература

1. Mohammadi Z. G., Soltani H. F. Recent Applications of Ritter Reactions in Organic Syntheses // *Chemistry Select.* – 2020. – V.5. – Pp.14349–14379.
2. Chen M.-E., Chen X.-W., Hu Y.-H., Ye R., Lv J.-W., Li B., Zhang F.-M. Recent advances of Ritter reaction and its synthetic applications // *Organic Chemistry Frontiers.* – 2021. – V.8. – Pp.4623–4664.
3. Vankar Y.D., Kumaravel G.R. Ritter Reaction with Cyclopropyl Ketones and Cyclopropyl Alcohols: Synthesis of N-Actyl- γ -Keto and N-Acyl Homoallyl Amines // *Synth. Commun.* – 1989. – V.19. – Pp.2181–2198.
4. Huang H., Ji X., Xiao F., Deng G. Copper (I)/Lewis acid triggered ring-opening coupling reaction of cyclopropenes with nitriles // *J. RSC Adv.* – 2015. – V.5. – Pp.26335–26338.
5. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Aminov R.I., Mayakova Y.Y., Mescheryakova E.S. Amidation of deltacyclene and hexacyclic norbornadiene dimers with acetonitrile and water catalyzed by FeCl₃·6H₂O. // *Synth. Commun.* – 2020. – V.50. – Pp.564–570.
6. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Khalilov L.M., Meshcheriakova E.S., Dzhemilev U.M. Direct and stereoselective iron-catalyzed amidation of binor-S with alkyl and aryl cyanides in water // *Synthesis.* – 2018. – V.50. – Pp.1555–1559.
7. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Aminov R.I., Mescheryakova E.S., Khalilov L.M. Iron (III) chloride promoted Ritter amidation of saturated cyclopropane-containing polycyclic hydrocarbons // *Mendelev Communications.* – 2020. – V.30. – Pp.369–71.
8. Priece P., Lopez-Sanchez J.A. Advantages and limitations of microwave reactors: from chemical synthesis to the catalytic valorization of biobased chemicals // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* – 2018. – V.7. – Pp.3–21.
9. Schrauzer G.N., Bastian B.N., Fosselius G.A. π -Complex Multicenter Reactions Promoted by Binuclear Catalyst Systems «Binor-S», a New Heptacyclic tetradecane via Stereospecific Dimerization of Bicycloheptadiene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V.88. – Pp.4890–4894.

10-экзо-Толуамидгексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1f). Выход 0.32 г (97%), белые кристаллы, $T_{пл}$ 146–148 °C (из этилацетата). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3299.30 (NH), 1636.49 (CO). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.09–1.11 м (2H, CH₂), 1.22–1.23 м (1H, CH), 1.28–1.32 м (4H, 2CH₂), 1.39–1.42 м (2H, 2CH), 1.63–1.65 м (1H, CH), 1.66–1.70 м (4H, 2CH₂), 1.80–1.89 м (3H, 3CH), 1.95–1.98 м (1H, CH), 2.03–2.08 м (1H, CH), 2.15–2.17 м (1H, CH), 2.47 с (3H, Ar-CH₃), 4.14–4.16 дд (1H, CH–NH), 5.65–5.68 д (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 15.01 (C⁵), 15.48 (C³), 15.78 (C⁴), 19.79 (Ar-CH₃), 31.88 (C¹⁴), 32.40 (C⁸), 33.98 (C¹), 34.83 (C¹²), 36.14 (C⁶), 37.19 (C⁹), 40.61 (C²), 47.51 (C¹¹), 44.31 (C¹³), 46.63 (C⁷), 56.53 (C¹⁰), 125.67 (Ar-C²¹), 126.69 (Ar-C²²), 129.60 (Ar-C¹⁹), 130.91 (Ar-C²⁰), 135.93 (Ar-CH–CH₃), 137.80 (CO–CH), 168.45 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн}}$, %): 319.19 (100), 320.2 (24.1), 321.20 (3) [M]⁺. Найдено, %: C 82.20, H 8.47, N 4.36. C₂₂H₂₇NO. Вычислено, %: C 82.26, H 8.41, N 4.25. M 321.46.

References

1. Mohammadi Z. G., Soltani H. F. [Recent Applications of Ritter Reactions in Organic Syntheses]. *Chemistry Select*, 2020, vol.5, pp.14349–14379.
2. Chen M.-E., Chen X.-W., Hu Y.-H., Ye R., Lv J.-W., Li B., Zhang F.-M. [Recent advances of Ritter reaction and its synthetic applications]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2021, vol.8, pp.4623–4664.
3. Vankar Y.D., Kumaravel G.R. [Ritter Reaction with Cyclopropyl Ketones and Cyclopropyl Alcohols: Synthesis of N-Actyl- γ -Keto and N-Acyl Homoallyl Amines]. *Synth. Commun.*, 1989, vol.19, pp.2181–2198.
4. Huang H., Ji X., Xiao F., Deng G. [Copper (I)/Lewis acid triggered ring-opening coupling reaction of cyclopropenes with nitriles]. *J. RSC Adv.*, 2015, vol.5, pp.26335–26338.
5. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Aminov R.I., Mayakova Y.Y., Mescheryakova E.S. [Amidation of deltacyclene and hexacyclic norbornadiene dimers with acetonitrile and water catalyzed by FeCl₃·6H₂O]. *Synth. Commun.*, 2020, vol.50, pp.564–570.
6. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Khalilov L.M., Meshcheriakova E.S., Dzhemilev U.M. [Direct and stereoselective iron-catalyzed amidation of binor-S with alkyl and aryl cyanides in water]. *Synthesis*, 2018, vol.50, pp.1555–1559.
7. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Aminov R.I., Mescheryakova E.S., Khalilov L.M. [Iron (III) chloride promoted Ritter amidation of saturated cyclopropane-containing polycyclic hydrocarbons]. *Mendelev Communications*, 2020, vol.30, pp.369–71.
8. Priece P., Lopez-Sanchez J.A. [Advantages and limitations of microwave reactors: from chemical synthesis to the catalytic valorization of biobased chemicals]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, vol.7, pp.3–21.
9. Schrauzer G.N., Bastian B.N., Fosselius G.A. [π -Complex Multicenter Reactions Promoted by Binuclear Catalyst Systems «Binor-S», a New Heptacyclic tetradecane via Stereospecific Dimerization of Bicycloheptadiene]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol.88, pp.4890–4894.