

УДК 547.512; 545

## **О СИНТЕЗЕ *МЕТА*-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ И ИХ ПОВЕДЕНИИ В УСЛОВИЯХ НИТРОВАНИЯ**

**С. С. Мочалов, С. С. Погодин, Р. А. Газзаева, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефилов**

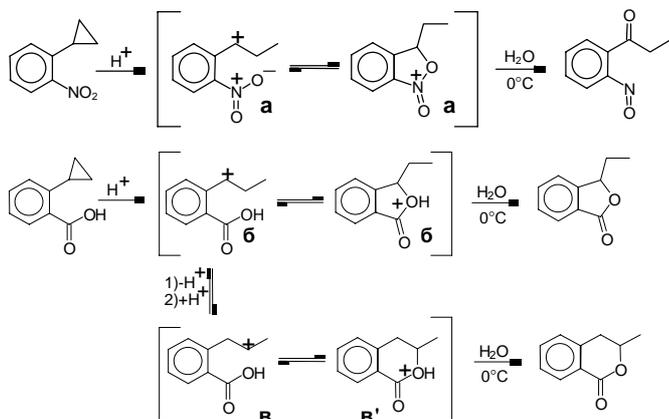
*(кафедра органической химии)*

**Осуществлен синтез *мета*-замещенных фенилциклопропанов и изучено их нитрование азотной кислотой в уксусном ангидриде.**

Известно, что *орто*-замещенные фенилциклопропаны способны претерпевать кислотно-катализируемые внутримолекулярные превращения [1–7]. Движущим началом этих превращений во всех случаях является

протон-катализируемое генерирование из циклопропанового фрагмента карбениевых ионов бензильного типа: последующее их внутримолекулярное взаимодействие с расположенными в *орто*-положении к ним заместителями, проявляющими нуклеофильные свойства, приводит к ионным гетероциклическим интермедиатам (типа **а'**, **б'**, **в'**), которые и отвечают за образование нейтральных продуктов реакции (см., например, схему 1 и [1–7]).

Схема 1



Полученные результаты свидетельствуют о том, что функционально замещенные фенилциклопропаны могут служить удобными исходными веществами в синтезе труднодоступных органических соединений, как циклических, так и нециклических.

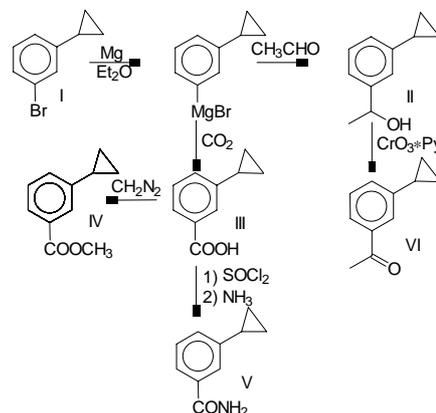
Анализ литературных данных показал, что превращения указанного типа изучали с участием только таких фенилциклопропанов, в фенильном ядре которых заместители, способные оказывать влияние на реакционную способность циклопропана (и как следствие на активность возникающего из него карбокатиона бензильного типа), и *орто*-заместителя, участвующего в формировании циклического интермедиата, находились в основном в *орто*- или *пара*-положении к трехуглеродному циклу [8]. В то же время на примере 2,3- и 2,5-динитрофенилциклопропанов [9, 10] было установлено, что заместители, расположенные в фенильном ядре в *орто*- или *пара*-положении к нитрогруппе, участвующей во внутримолекулярной циклизации (схема 1), могут существенно влиять на ход целевых превращений. В связи с этим исследования, связанные с выяснением влияния природы заместителей на направление превращений функционально замещенных фенилциклопропанов, содержащих заместители в *орто*- или *пара*-положении к фрагменту, участвующему во внутримолекулярной стабилизации катионов бензильного типа, представляют теоретический и практический интерес.

В настоящей работе была поставлена задача – синтезировать ряд фенилциклопропанов, содержащих в *мета*-положении электроноакцепторные заместители, и изучить возможности получения из них соответствующих 2-нитро-3- и 2-нитро-5-замещенных производных.

Важно отметить, что *мета*-замещенные фенилциклопропаны с акцепторными группировками в бензольном кольце практически не описаны: к настоящему времени были получены только 3-бром- [11] и 3-нитро- [12] фенилциклопропаны.

Мы осуществили синтез  $\alpha$ -(3-циклопропилфенил)этанола (II), 3-циклопропилбензойной кислоты (III), метилового эфира последней (IV) и соответствующего амида (V), а также 3-ацетилфенилциклопропана (VI), используя для этой цели 3-бромфенилциклопропан (схема 2, соединение I).

Схема 2



Строение неописанных *мета*-замещенных фенилциклопропанов (II–VI) подтверждается данными физико-химических методов исследования и элементного анализа (табл. 1, 2).

Далее было изучено нитрование соединений I–III и VI в условиях, традиционных для нитрования замещенных фенилциклопропанов. Необходимо отметить, что нитрование в ряду *мета*-замещенных фенилциклопропанов было описано для субстратов, содержащих в бензольном кольце только электронодонорные группы (изопропильную и циклопропильную) [13].

Нитрование 3-бромфенилциклопропана (I) проводили в тех же условиях, в которых нитровали 4-бромфенилциклопропан [14]. Оказалось, что реакция соединения (I) в принятых условиях протекает с сохранением трехуглеродного цикла. В результате с высоким выходом образуется смесь 5-бром-2-нитро (VII) и 3-бром-4-нитро-(VIII)фенилциклопропанов в соотношении 4,5:1 соответственно.

Наблюдаемое соотношение нитроизомеров (VII, VIII) практически отвечает соотношению *орто*-, *пара*-нитросоединений, образующихся при нитровании незамещенного фенилциклопропана [15]. Таким образом, и при нитровании 3-бромфенилциклопропана (I) *орто*-ориентирующее влияние трехуглеродного цикла преобладает, несмотря даже на то, что одно из *орто*-положений пространственно затруднено к электрофильной атаке.

Строение полученных нитросоединений (VII и VIII) подтверждается данными спектров ИК и ПМР (табл. 2). Ранее [16] отмечалось, что характерной особенностью

Т а б л и ц а 1

Данные ИК- и ПМР-спектров полученных соединений

Соединение	ИК-спектры, см <sup>-1</sup>	ПМР-спектры, м.д.
II		6,63 7,37 (м, 4H, Ar), 4,57 (кв, 1H, СН-бензильн.), 3,65 (уш. с., 1H, OH), 1,53–2,07 (м, 1H, СН <sub>2</sub> -цикл), 1,31 (д, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0,51 1,11 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
III	1700 (C=O) 2880 3100 (OH)	7,87 (м, 2H, Ar), 7,27 (м, 2H, Ar), 1,67 2,30 (м, 1H, СН-цикл), 0,53–1,26 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
IV	1150 (C O C) 1695 (C=O)	7,66 (с, 1H, Ar), 7,57 (д, 1H, Ar), 7,20 (дд, 2H, Ar), 3,82 (с, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1,60 2,17 (м, 1H, СН-цикл), 0,55–1,05 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
V	1670 (C=O) 3200, 3380 (NH <sub>2</sub> )	7,47 (м, 2H, Ar), 7,17 (м, 2H, Ar), 6,35 (шир.с., 2H, NH <sub>2</sub> ), 1,63 2,23 (м, 1H, СН-цикл), 0,57–1,25 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
VI	1690 (C=O)	7,50 7,77 (м, 2H, Ar), 7,28 7,10 (м, 2H, Ar), 2,48 (с, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1,67 2,17 (м, 1H, СН-цикл), 0,56–1,05 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
VII	1330, 1530 (NO <sub>2</sub> )	7,78 (д, 1H, Ar), 7,50 (дд, 1H, Ar), 7,22 (д, 1H, Ar), 2,12 2,67 (м, 1H, СН-цикл), 0,72 1,48 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
VIII	1350, 1520 (NO <sub>2</sub> )	7,75 (д, 1H, Ar), 7,35 (д, 1H, Ar), 7,07 (дд, 1H, Ar), 1,57 2,23 (м, 1H, СН-цикл), 0,67 1,37 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
IX	1705 (C=O) УФ-спектр: 751 нм (ε=34, N=O)	7,75 7,85 (м, 3H, Ar H), 2,93(кв, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1,25 (т, 3H, CH <sub>3</sub> )
X	1280, 1645 (ONO <sub>2</sub> ) 1360, 1540 (NO <sub>2</sub> )	7,85 (д, 1H, Ar), 7,26 (д, 1H, Ar), 7,08 (дд, 1H, Ar), 5,93 (кв, 1H, СН-бензильн.), 2,17 2,73 (м, 1H, СН-цикл), 1,62 (д, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0,60 1,43 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
XI	1270, 1640 (ONO <sub>2</sub> ) 1350, 1540 (NO <sub>2</sub> )	6,93 7,47 (м, 3H, Ar), 5,77 (кв, 1H, СН-бензильн.), 1,50–2,03 (м, 1H, СН-цикл), 1,61 (д, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0,58 1,42 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
XII	1690 (C=O) 1345, 1535 (NO <sub>2</sub> )	7,66 7,93 (м, 3H, Ar), 2,59 (с, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2,01 2,63 (м, 1H, СН-цикл), 0,62–1,38 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
XIII		11,40 (уш. с., 1H, COOH), 7,80–8,25 (м, 3H, Ar), 2,11 2,52 (м, 1H, СН-цикл), 1,61 (д, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0,53 1,21 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
XIV	1315, 1540 (NO <sub>2</sub> ) 1690, 2860 3000 (COOH)	11,38 (уш. с., 1H, COOH), 7,93 (д, 1H, Ar), 7,70 (д, 1H, Ar), 7,43 (дд, 1H, Ar), 1,57 2,10 (м, 1H, СН-цикл), 0,53–1,21 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)
XV	1695 (C=O) 1360, 1550 (NO <sub>2</sub> )	7,09 7,77 (м, 3H, Ar), 2,55 (с, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1,60 2,11 (м, 1H, СН-цикл), 0,57–1,11 (м, 4H, СН <sub>2</sub> -цикл)

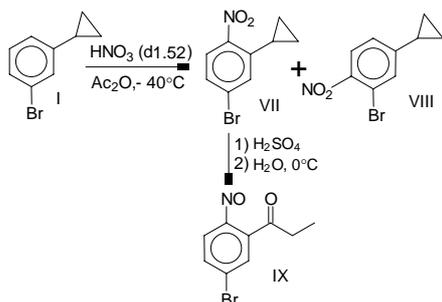
Т а б л и ц а 2

Выходы, константы и результаты элементного анализа полученных соединений

Соединение	Выход, %	T <sub>пл</sub> (T <sub>кип</sub> ), °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
II	73	148 149 (10)	81,27	8,79		C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	81,44	8,70	
III	53	116 117	74,43	6,15		C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	74,06	6,21	
IV	90	вязкое масло	74,93	6,66		C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	75,02	6,87	
V	87	99	74,51	6,99	8,58	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO	74,51	6,88	8,69
VI	35	131 (8)	82,08	7,32		C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O	82,46	7,55	
VII	70	151 152 (6)	44,47	3,14	5,59	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> BrNO <sub>2</sub>	44,66	3,33	5,79
VIII	13	49 50	44,51	3,16	5,64	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> BrNO <sub>2</sub>	44,66	3,33	5,79
IX	78	107	44,81	3,24	5,61	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> BrNO <sub>2</sub>	44,66	3,33	5,79
X	45	вязкое масло	52,01	4,61	10,92	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	52,38	4,80	11,11
XI	34	вязкое масло	51,98	4,56	10,86	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	52,38	4,80	11,11
XII	6	вязкое масло	63,99	5,21	6,64	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	64,38	5,40	6,83
XIII	16		57,47	4,40	6,58	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	57,96	4,38	6,76
XIV	52	190	57,47	4,40	6,58	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	57,96	4,38	6,76
XV	28	вязкое масло	64,02	5,19		C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	64,38	5,40	6,83

спектров ПМР *орто*-нитрозамещенных фенилциклопропанов является расположение в них сигнала метинового протона малого цикла на 0,4–0,5 м.д. в более слабом поле по сравнению с соответствующим сигналом *пара*-замещенных фенилциклопропанов.

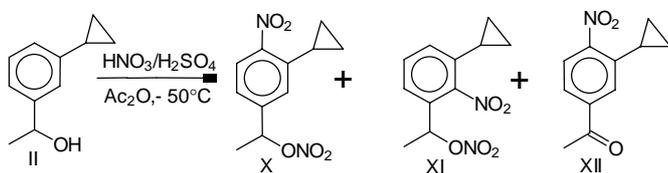
Схема 3



В нашем случае в спектре ПМР одного из нитросоединений соответствующий сигнал наблюдался в более слабом поле (на 0,45 м.д.) по сравнению с сигналом аналогичного протона в спектре другого фенилциклопропана (табл. 2). На этом основании первому соединению была приписана структура 5-бром-2-нитрофенилциклопропана (VII). Достоверность отнесения была подтверждена нами также химическим путем – кислотно-катализируемой перегруппировкой соединения (VII) в соответствующий *орто*-нитрозопропиофенон (схема 3, соединение IX).

При нитровании  $\alpha$ -(3-циклопропилфенил)этанола (II) было установлено, что в принятых условиях нитрогруппа занимает только положение, соседнее с циклопропильным радикалом (схема 4), и что в этом случае велико содержание соединения, в котором нитрогруппа занимает наиболее затрудненное пространственное положение (табл. 3, соединение XI).

Схема 4



Интересно, что нитрование соединения II, несмотря на то что реакцию проводили при  $-50^\circ$ , сопровождалось этерификацией оксиэтильного фрагмента и даже частичным окислением последнего.

В тех же условиях при нитровании 3-циклопропилбензойной кислоты (III) нитрогруппы занимали положения, соседние с трехуглеродным циклом. Однако важным в данном случае оказалось то, что образование рядового соединения (XIV) в 3 раза превышало образование изомерного ему соединения (схема 5, соединение XIII).

Необходимо отметить, что при попытке получить индивидуальные образцы циклопропилзамещенных нитробензойных кислот (XIII, XIV) возникли определенные

сложности. Оказалось, что полученные нитробензойные кислоты (XIII, XIV) обнаружили практически одинаковое поведение в условиях перекристаллизации из различных сред, перегонки с паром или возгонки при пониженном давлении: во всех случаях обогащение разделяемой смеси тем или иным изомером было незначительным. Только предположив, что кислота рядового строения (XIV) должна иметь меньшее, чем изомер (XIII), значение  $pK_a$  (по аналогии с соответствующими *орто*- и *пара*-нитробензойными кислотами), щелочной обработкой водного раствора кислот в хлористом метиле, а затем подкислением перешедшей в водный раствор соли мы сумели получить 2-нитро-3-циклопропилбензойную кислоту (XIV) в индивидуальном состоянии. Изомер XIII выделить в чистом виде не удалось, но строение его было строго доказано данными спектра ПМР обогащенной фракции и элементным анализом, выполненным для неразделенной смеси кислот (табл. 1, 2).

Схема 5

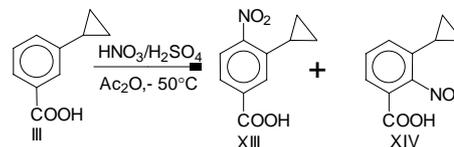
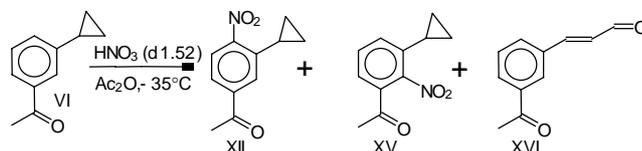


Схема 6



В отличие от 3-циклопропилбензойной кислоты (III), нитрование 3-ацетилфенилциклопропана (VI) протекало более сложно: основным продуктом реакции в этом случае был 3-ацетилкоричный альдегид – продукт трансформации трехуглеродного цикла. Суммарный выход продуктов нитрования с сохранившимися трехуглеродными циклами составил лишь 34% (схема 6), при этом, как и в случае 3-карбоксофенилциклопропана (III), количество рядового изомера (XV) также намного превосходило количество другого *орто*-изомера (XII) (4,5:1 соответственно).

Комментируя состав нитросоединений, образующихся при нитровании *мета*-замещенных арилциклопропанов (I–III, VI), следует отметить, что при несогласованной ориентации электронодонорного и электроноакцепторного заместителя наиболее предпочтительными положениями для вступления нитрогруппы в бензольное кольцо соединений I–III, VI должны быть положения 2, 4 и 6 (рисунок).

При этом, основываясь на известном *орто*-ориентирующем влиянии трехуглеродного цикла при нитровании фенилциклопропанов [14, 15, 17] и принимая во внимание пространственные факторы, следовало ожидать

преимущественного образования соединений с нитро- группой, расположенной в положении 6.

Таблица 3

Соотношение 2-нитро-5-х- и 2-нитро-3-х-фенилциклопропанов, образующихся в стандартных условиях нитрования соединений II, III и VI

Исходное соединение	Продукт реакции, выход, %	
	2-нитро-5-х*-	2-нитро-3-х*-
II	X, 45	XI, 34
III	XIII, 16	XIV, 52
VI**	XII, 17.4	XV, 82.5

\* х – соответствующий заместитель в исходном арилциклопропане.  
 \*\* Количество выделенных нитросоединений XII и XV принято за 100%.

в пленке, а УФ-спектр соединения IX – на приборе «Cary-119» (раствор в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Препаративную ТСХ и колоночную хроматографию проводили на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  II степени активности и на силикагеле 40/100, элюенты – смеси пентана и эфира в разных соотношениях.

Данные спектров ИК и ПМР впервые полученных соединений приведены в табл. 1, выходы, константы и результаты элементного анализа представлены в табл. 2.

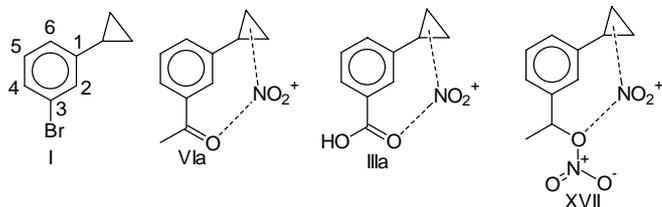
*3-Бромфенилциклопропан (I)* получали каталитическим разложением 5-(3-бромфенил)- $\Delta^2$ -пиразолина в присутствии твердого КОН, выход 55%,  $T_{\text{кп}} = 100\text{--}103^\circ$  (9 мм рт. ст.),  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5740$  [11].

$\alpha$ -(3-Циклопропилфенил)этанол (II) синтезировали реакцией реактива Гриньяра, приготовленного из 15,5 г (0,0787 моль) 3-бромфенилциклопропана с 3,4 г (0,078 моль) уксусного альдегида. После стандартной обработки реакционной смеси получали 9,1 г соединения II,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5486$ .

*3-Циклопропилбензойная кислота (III)*. Эфирный раствор реактива Гриньяра, приготовленный из 19,5 г (0,1 моль) бромида (I), выливали в стакан с мелкоизмельченным твердым  $\text{CO}_2$  (60–70 г), добавляли равный объем воды, эфирный слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, объединенные эфирные растворы обрабатывали 10%-м раствором NaOH, отделенный щелочной раствор подкисляли 2 н. HCl, выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и сушили на воздухе. Получали 7,5 г соединения III.

*Метилловый эфир 3-циклопропилбензойной кислоты (IV)* получали обработкой 1,0 г (6,2 ммоль) соединения III эфирным раствором диазометана, полученного по стандартной методике из 0,8 г (7,8 ммоль) N-нитрозо-N-метилмочевины. После отгонки растворителя и очистки на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получали 1,03 г вещества IV.

*Амид 3-циклопропилбензойной кислоты (V)*. Смесь 1,0 г (6,2 ммоль) кислоты III и 1,5 мл хлористого тионила



Рисунок

Что касается 3-бромфенилциклопропана (I), то положение 6 оказалось действительно более активным. Однако нитрование фенилциклопропанов с кислородсодержащими заместителями, как следует из результатов экспериментов, не отвечает предсказаниям: в значительном или преобладающем количестве образуются нитросоединения, отвечающие менее предпочтительному направлению замещения (соединения XI, XIV, XV).

Принимая во внимание способность трехуглеродного цикла в фенилциклопропанах образовывать  $\pi$ -подобные комплексы с электрофильными реагентами [18], мы полагаем, что ион нитрония ( $\text{NO}_2^+$ ) претерпевает преимущественно специфическую координацию с участием обоих заместителей, содержащихся в исходном субстрате (рисунок), которая и способствует формированию нитросоединений рядового строения. Что такая координация действительно может играть решающую роль, подтверждает и зависимость выхода нитросоединений рядового строения от природы кислородсодержащих заместителей (табл. 3).

По всей вероятности, предполагаемая координация  $\text{NO}_2^+$  с субстратом может отвечать и за параллельный процесс образования 3-ацетилкоричного альдегида, протекающий при нитровании 3-ацетилфенилциклопропана (VI). Это может быть связано с тем, что ион нитрония, более прочно связанный с заместителями в 3-ацетил-фенилциклопропане (VIa), по сравнению с соединениями IIIa или XVII может реагировать как с циклопропаном, так и с ароматическим ядром; в случае реакции иона нитрония по трехуглеродному циклу должны образовываться соответствующие аддукты, способные трансформироваться в 3-ацетилкоричный альдегид по реакции Нефа [19]. Тот факт, что из 4-ацетил-фенилциклопропана в идентичных условиях образуется только 2-нитро-4-ацетил-фенилциклопропан [17], может служить косвенным подтверждением высказанному предположению.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР снимали на приборах «Varian T-60» и «Tesla-B-467» с рабочими частотами 60 МГц (растворитель  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – TMC). ИК-спектры получали на приборе «UR-20» в вазелиновом масле или

кипятили 30 мин, удаляли избыток  $\text{SOCl}_2$  и к полученному хлорангидриду добавляли 6 мл 25% раствора аммиака. Смесь выдерживали 15 мин и подкисляли 2 н.  $\text{HCl}$  до слабокислой реакции. Выпавший осадок отделяли, промывали холодной водой и сушили. Получали 0,87 г амида V.

*3-Ацетилфенилциклопропан (VI)*. К смеси 300 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 30 мл пиридина и 16 г  $\text{CrO}_3$  постепенно добавляли 8,5 г (0,052 моля) карбинола (II) в 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 40 мин, выливали в 600 мл 15%-го раствора  $\text{KOH}$ , органический слой отделяли, промывали последовательно 10%-м раствором  $\text{KOH}$ , 10%-м раствором  $\text{HCl}$  и водой, а затем сушили  $\text{CaCl}_2$ . Отделив растворитель и перегнав в вакууме остаток, получали 2,9 г соединения VI ( $n_D^{20} = 1,5536$ ).

*Нитрование 3-бромфенилциклопропана (I),  $\alpha$ -(3-циклопропилфенил)этанола (II), 3-циклопропилбензойной кислоты (III) и 3-ацетилфенилциклопропана (VI)* проводили, как описано в [14].

Из 7,7 г (0,039 моля) соединения I после стандартной обработки реакционной смеси и хроматографирования на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент – эфир : пентан, 1 : 4) получали 6,6 г 5-бром-2-нитрофенилциклопропана (VII),  $n_D^{20} = 1,6010$  и 1,2 г 3-бром-4-нитро-фенилциклопропана (VIII).

Из 1,2 г (7,0 ммоль) фенилкарбинола II, после хроматографирования реакционной смеси на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент – эфир : пентан, 1 : 8) получали 0,84 г 1-(4-нитро-3-циклопропилфенил)этилнитрата (X), 0,64 г 1-(2-нитро-3-

циклопропил-фенил)этилнитрата (XI) и 0,08 г 5-ацетил-2-нитрофенилциклопропана (XII).

Из 2,0 г (0,0123 моль) 3-циклопропилбензойной кислоты (III) после стандартной обработки реакционной массы и перекристаллизации из воды получали 1,82 г (68%) смеси 4-нитро-(XIII) и 2-нитро-(XIV)-3-циклопропилбензойных кислот. Смесь кислот XIII и XIV (1,1 г) растворяли в 75 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , обрабатывали раствор 7%-м раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , водный экстракт подкисляли 10%-м раствором  $\text{HCl}$ , выпавший осадок отделяли, промывали водой и сушили в вакуум-экзикаторе. Получали 0,56 г 2-нитро-3-циклопропилбензойной кислоты (XIV).

Из 2,5 г (0,0156 моль) 3-ацетилфенилциклопропана (VI) после хроматографирования реакционной смеси методом препаративной ТСХ на силикагеле (элюент – эфир : пентан, 1 : 3) получили 0,9 г 3-ацетил-2-нитрофенилциклопропана (XV), 0,19 соединения XII и 1,3 г (48%) 3-ацетилкоричного альдегида (XVI), спектр ПМР,  $\delta$  м.д.: 9,81 (д, 1H,  $J = 7$  Гц), 7,30–8,15 (м, 5H), 6,73 (дд, 1H,  $J_1 = 17$  Гц,  $J_2 = 7$  Гц), 2,61 (с, 3H).

*Изомеризация 5-бром-2-нитрофенилциклопропана (VII) под действием конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$* . К 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлажденной до  $-20^\circ$ , постепенно добавляли 1,0 г нитросоединения VII, перемешивали смесь в течение 30 мин при  $-10^\circ$  и выливали ее в воду со льдом (~50 мл). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и перекристаллизовывали из спирта. Было получено 0,78 г 5-бром-2-нитропропиофенона (IX).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабаров Ю.С., Мочалов С.С., Степанова И.П. // ДАН СССР. 1969. **189**. С. 1028.
2. Кутателадзе Т.Г., Шишкина И.Н., Федотов А.Н., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С. // Авт. свид. СССР. 1986. №1268578.
3. Мочалов С.С., Федотов А.Н., Плоткин В.Ю., Шабаров Ю.С. // ЖорХ. 1980. **16**. С. 612.
4. Трофимова Е.В., Федотов А.Н., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С., Зефиоров Н.С. // ХГС. 2000. № 10. С. 1385.
5. Мочалов С.С., Федотов А.Н., Кутателадзе Т.Г., Трофимова Е.В., Шабаров Ю.С., Зефиоров Н.С. // ХГС. 1998. №3. С. 321.
6. Трофимова Е.В., Федотов А.Н., Газзаева Р.А., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С., Зефиоров Н.С. // ХГС. 2001 (в печати).
7. Трофимова Е.В., Шишкина И.Н., Федотов А.Н., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С. // Авт. свид. СССР. 1987. № 1307783.
8. Мочалов С.С., Кутателадзе Т.Г., Федотов А.Н., Шабаров Ю.С. // ДАН СССР. 1988. **298**. С. 1398.
9. Мочалов С.С., Ермишкина С.А., Эрглис С.К., Шабаров Ю.С. // ЖорХ. 1975. **11**. С. 1409.
10. Мочалов С.С., Кутателадзе Т.Г., Шабаров Ю.С. // ДАН СССР. 1988. **301**. С. 1393.
11. Applequist D.E., Mckenzie L.F. // J. Org. Chem. 1976. **41**. P. 2262.
12. Hendley E.C., Duffey D. // JACS. 1958. **80**. P. 2840.
13. Kurtz V., Fischer P., Effenberger F. // Chem. Ber. 1973. **106**. S. 525.
14. Шабаров Ю.С., Мочалов С.С. // ЖорХ. 1972. **8**. С. 293.
15. Hart H., Levitt G. // J. Org. Chem. 1959. **24**. P. 1261.
16. Шабаров Ю.С., Мочалов С.С., Ермишкина С.А. // ДАН СССР. 1973. **211**. С. 1135.
17. Шабаров Ю.С., Мочалов С.С. // ЖорХ. 1972. **8**. С. 2085.
18. Потатов В.К., Шабаров Ю.С., Левина Р.Я. // ЖОХ. 1964. **34**. С. 2512.
19. Holand W.F. // Chem. Rew. 1955. **55**. P. 137.

Поступила в редакцию 30.01.01