

УДК 547.512

## **ИЗОКСАЗОЛЫ И ИЗОКСАЗОЛИНЫ ИЗ ДИЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛЦИКЛОПРОПАНОВ В РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ**

**Л.Г. Сагинова, Мохаммад Альхамдан, В.С. Петросян**

*(кафедра органической химии)*

**В условиях реакции нитрования (  $\text{NaNO}_3$  /  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ) дизамещенные арилциклопропаны образуют преимущественно изоксазолы и изоксазолины.**

Ранее сообщалось, что при взаимодействии нитрата натрия в трифторуксусной кислоте с замещенными арилциклопропанами в зависимости от природы заместителя в ароматическом кольце образуются либо изоксазолины, либо нитропроизводные [1].

С целью расширения области изучаемой реакции было предпринято изучение взаимодействия 1,2-дизамещенных арилциклопропанов с нитратом натрия в трифторуксусной кислоте. В качестве объектов исследования были взяты 1,2-дифенил-(I), 1,2-бис(4-ме-

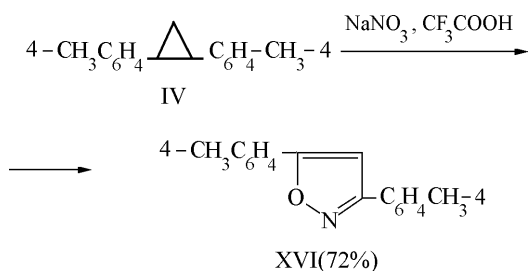


Изомерные изоксазолины (XIII, XIV) были выделены и охарактеризованы в виде смеси и различить их удалось только с помощью масс-спектрометрии.

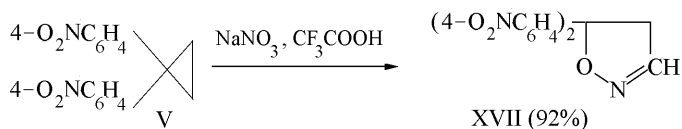
Анализ масс-спектров 3,5-дифенил-4,5-дигидроизоксазола [3], где доля основного иона  $\Phi^1$  ( $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ ) составляет 26% и 3-фенил-5-(4-метоксифенил)-4,5-дигидро-изоксазола [4], где доля основного иона  $\Phi^1$  ( $4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}=\text{CH}_2$ ) составляет 49%, а также смеси изоксазолинов (XIII, XIV), полученной как описано выше, показал, что в последней содержатся два изомера в соотношении примерно 1:1. На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что нитроний-катион осуществляет ипсо-атаку атома углерода ароматического кольца, содержащего метокси-группу, что приводит к образованию 4-нитроанизола (X) и коричневого альдегида (XV).

Следует отметить, что продукты ипсо-замещения были обнаружены только для 1,2-диарилциклопропанов, содержащих в ароматических кольцах одну или две метоксигруппы.

При изучении взаимодействия 1,2-бис(4-метилфенил)-циклопропана (IV) с нитратом натрия в трифторуксусной кислоте при соотношении субстрат – реагент – кислота 1:1:10 с выходом 72 % был выделен только 3,5-дитолиллизоксазол (XVI).



Введение в ароматические кольца электроноакцепторных заместителей также способствует раскрытию триметиленового цикла в изучаемой реакции и образованию соответствующего изоксазолина. Так, 1,1-бис(4-нитрофенил)циклопропан (V) региоселективно реагировал с нитратом натрия в трифторуксусной кислоте с образованием 5,5-ди(4-нитрофенил)-4,5-дигидроизоксазола (XVII) с количественным выходом.



Таким образом, анализируя полученные данные, можно сделать заключение, что в реакции с нитратом натрия в трифторуксусной кислоте для 1,2-диарилциклопропанов характерно общее направление атаки электрофильной частицей по триметиленовому циклу, в результате раскрытия которого образуются преимущественно соответствующие гетероциклические соединения.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР были сняты на приборах «Bruker-WP 80» и «Varian-VXR -400» с рабочими частотами 80 и 400 Мгц в растворителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , ацетон- $d_6$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ), внутренний стандарт – ГМДС, ТМС. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали на приборе «Varian VXR-400» (рабочая частота 100 Мгц,  $\text{CDCl}_3$ , ацетон- $d_6$  с полной развязкой от протонов, внутренний стандарт – ТМС). Масс-спектры снимали на приборе «Varian-MAT-44-S» при ионизирующем напряжении 80 эВ.

Диарилциклопропаны синтезировали каталитическим разложением соответствующих пиразолинов.

1,2-Дифенилциклопропан (I), смесь *цис*-, *транс*-стереоизомеров (20:80), т. кип. 151–153°C (8 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5987 [5], *транс*-1,2-ди(4-метоксифенил)циклопропан (II), т. пл. 70–71°C [6], *транс*-1-фенил-2-(4-метоксифенил)циклопропан (III), т. пл. 81 – 83°C [7], 1,2-ди(4-метилфенил)циклопропан (IV), т. пл. 55–56°C [6], 1,1-ди(4-нитрофенил)циклопропан (V), т. пл. 158–159°C [8].

### Нитрование арилциклопропанов (общие методики)

а) К 0.01 моля арилциклопропана в 10 мл трифторуксусной кислоты, охлажденному до 0°C, постепенно добавляли 0.015 моля нитрата натрия и перемешивали при температуре 0–5°C в течение 4–6 ч. Методом ТСХ контролировали прохождение реакции, по окончании которой реакцию массу выливали в воду и экстрагировали хлороформом, органическую вытяжку промывали 2%-м раствором бикарбоната натрия, водой и высушивали сульфатом магния. После удаления растворителя остаток хроматографировали на колонке или ТСХ (неподвижная фаза *Silicagel* 40/100 или *Silpearl*, элюент – смесь гексана и эфира, 4:1).

б) К 0.01 моля углеводорода в 6 мл хлороформа при охлаждении до 0°C постепенно добавляли раствор 0.015 моля нитрата натрия в 10 мл

трифторукусусной кислоты и перемешивали до окончания реакции. Контроль за прохождением реакции и дальнейшую обработку реакционной смеси проводили аналогично вышеописанному.

1) Из 1.9 г 1,2-дифенилциклопропана (I) выделяли 0.7 г (30 %) 3,5-дифенил-4,5-дигидроизоксазола (VI), т. пл. 74° (из спирта) [3], 0.08 г (4%) 3,5-дифенилизоксазола (VII), т. пл. 144° (из спирта) [9].

2) Из 2.5 г 1,2-ди(4-метоксифенил)циклопропана (II) выделяли 0.9 г (32%) 3,5-ди(4-метоксифенил)-4,5-дигидроизоксазола (XVIII), т. пл. 138° (из спирта) [3], 0.6 г (23%) 3,5-ди(4-метоксифенил)изоксазола (IX), т. пл. 163–164° из спирта) [10], 0.3 г (15%) 4-нитроанизола (X), т. пл. 107–110°С (из спирта) [11], 0.15 г (10%) *пара*-метоксикоричного альдегида (XI), т. кип. 169–70° (10 мм рт. ст.) [12].

3) При использовании трехкратного избытка нитрита натрия в CF<sub>3</sub>COOH из 2,5 г 1,2-ди(4-метоксифенил)циклопропана (II) выделено 3 г (70%) 3,5-ди(4-метокси-3-нитрофенил)-4,5-дигидроизоксазола (XII), т. пл. 181–182° (из спирта). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., CDCl<sub>3</sub>): 3.30 д.д. (1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> 16.4, <sup>3</sup>J<sub>H,CH</sub> 8.0 Гц), 3.80 д.д. (1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> 16.4, <sup>3</sup>J<sub>H,CH</sub> 10.8 Гц), 3.97 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 4.01 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 5.76 д.д. (1H, CH, <sup>3</sup>J<sub>H,CH<sub>2</sub></sub> 8.0, <sup>3</sup>J<sub>H,CH<sub>2</sub></sub> 10.8 Гц), 7.11 д, 7.54 д (2H, H<sub>1</sub>, H<sub>1</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>,H<sub>2</sub></sub> = <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>,H<sub>2</sub>'</sub> = 8.8 Гц), 7.58 д.д., 7.97 д.д. (2H, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>2</sub>,H<sub>1</sub></sub> = <sup>3</sup>J<sub>H<sub>2</sub>,H<sub>1</sub>'</sub> = 8.8 Гц, <sup>4</sup>J<sub>H<sub>2</sub>,H<sub>3</sub></sub> = <sup>4</sup>J<sub>H<sub>2</sub>,H<sub>3</sub>'</sub> = 2 Гц), 7.87 д, 8.05 д (2H, H<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>H<sub>3</sub>,H<sub>2</sub></sub> = <sup>4</sup>J<sub>H<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>'</sub> = 2 Гц). Най-

дено, %: С 54.48, Н 4.03, N 11.20. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: С 54.69, Н 4.02, N 11.26.

4) Из 2.2 г 1-фенил-2-(4-метоксифенил)циклопропана (III) выделяли 1.3 г (53%) смеси (1:1) изомерных 3-фенил-5-(4-метоксифенил)-4,5-дигидроизоксазола (XIII) и 5-фенил-3-(4-метоксифенил)-4,5-дигидроизоксазола (XIV), т. пл. 103° (из спирта), найдено [M] 253. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. вычислено M 253, 4-нитроанизол (X), 0.18 г (13%), т.пл. 107–109° [11], коричный альдегид (XV), 0.15 г (12%), т. кип. 118–120° (10 мм рт. ст.) [13].

5) Из 2.2 г 1,2-ди(4-метилфенил)циклопропана (IV) выделяли 1.7 г (70%) 3,5-ди(4-метилфенил)изоксазол (XVI), т. пл. 148–149° (из спирта). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., CDCl<sub>3</sub>): 2.40 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.41 с (3H, CH<sub>3</sub>), 6.96 с (1H, =CH), 7.25 д (2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> 8 Гц), 7.29 д (2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> 8 Гц), 7.72 д (2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> 8 Гц), 7.74 д (2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> 8 Гц ароматические протоны). Найдено, %: С 81.57, Н 6.52, N 5.07. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO. Вычислено, %: С 81.92, Н 6.02, N 5.62.

6) Из 1.4 г 1,1-ди(4-нитрофенил)циклопропана (V) выделяли 1.3 г (85%) 5,5-ди(4-нитрофенил)-4,5-дигидроизоксазола (XVII), т. пл. 142–143°С (из спирта). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., CDCl<sub>3</sub>): 3.80 д (2H, CH<sub>2</sub>), 7.29 т (1H, CH), 7.72 д, 8.18 д (4H, ароматические протоны). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д., CDCl<sub>3</sub>): 48.52 (CH<sub>2</sub>), 88.53 (C–Ar<sub>2</sub>), 147.60 (CH=N), 124.06, 126.97 (ароматические углероды), 145.91 (C<sup>1</sup> аром.), 149.32 (C<sup>4</sup> аром. – NO<sub>2</sub>). Найдено, %: С 57.93, Н 3.49, N 12.90. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 57.50, Н 3.51, N 13.41.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сагинова Л.Г., Альхамдан Мохаммад, Петросян В.С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1994. **35**. С. 474.
- Левина Р.Я., Шабаров Ю.С., Шаназаров К.С., Трецова Е.Г. // Вестн. Моск. ун-та. 1957. С. 145.
- Газзаева Р.А., Шабаров Ю.С., Сагинова Л.Г. // ХГС. 1984. С. 309.
- Сагинова Л.Г., Кухарева И.Л., Лебедев А.Т., Шабаров Ю.С. // ЖОрХ. 1991. **27**. С. 1852.
- Алексанян В.Т., Стерин Х.Е., Лукина М.Ю., Сафонова И.Л., Казанский Б.А. // Опт. и спектр. 1959. **7**. С. 178.
- Леонова Т.В., Исаева Г.Г., Яковлева Е.А., Субботин О.А., Шатеништейн А.И., Шабаров Ю.С. // ЖОрХ. 1973. **9**. С. 2251.

- Сычкова Л.Д., Шабаров Ю.С. // ЖОрХ. 1985. **21**. С. 292.
- Markus D.G., Burger A. // J. Am. Chem. Soc. 1949. **71**. P. 2031.
- Battaglia A., Dondoni A., Taddei F. // J. Het. Chem. 1970. **7**. P. 721.
- Зиуманис А.Х., Абрамова Б.А., Арен А.К. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. (2). 1974. С. 229.
- Morgan J., Rarick R.Q., Rewster B., Dains F.B. // J. Am. Chem. Soc. 1933. **55**. P. 1289.
- Scholtzund M., Wideman A. // Ber. 1903. **36**. S. 845.
- Органические реакции. М., 1956. **8**. С. 313.