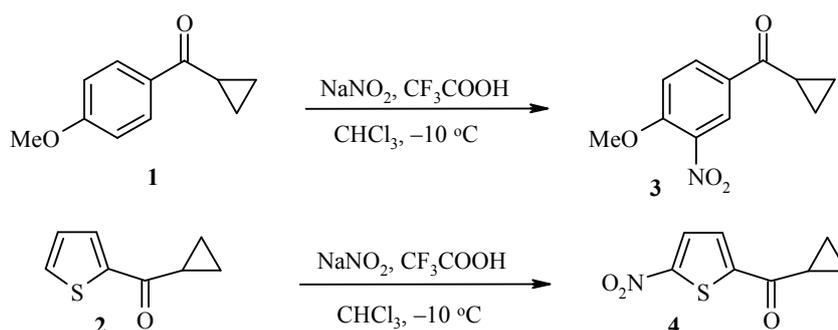


## О НИТРОВАНИИ АРИЛЦИКЛОПРОПИЛКЕТОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ HNO<sub>2</sub>

**Ключевые слова:** 4-метоксифенилциклопропилкетон, тиенилциклопропилкетон, фенилциклопропилкетон, нитрование.

Арилциклопропаны, содержащие электроноакцепторные заместители как в бензольном кольце, так и в малом цикле, взаимодействуют с азотистой кислотой, образующейся *in situ*, с внедрением фрагмента N=O в трёхуглеродный цикл и образованием в итоге замещённых изоксазолов и изоксазолинов [1–3]. Мы предположили, что арилциклопропилкетоны, содержащие арильный фрагмент электронодонорного типа, также будут способны под действием указанного нитрозирующего реагента превращаться в соответствующие гетероциклы. Однако оказалось, что циклопропановый фрагмент 4-метоксифенилциклопропилкетона (**1**) и тиенил-2-циклопропилкетона (**2**) не раскрывается под действием нитрозил-катиона в условиях генерации HNO<sub>2</sub>, тогда как ароматическое ядро введенных в реакцию кетонов подвергается электрофильному нитрованию, при этом большая часть исходных соединений возвращается неизменной. Интересно, что фенилциклопропилкетон в реакцию с HNO<sub>2</sub> в принятых условиях вообще не вступает.



В принципе электрофильное нитрование ароматических субстратов под действием азотистой кислоты известный факт [4], но образование нитрозамещённых ацилбензолов из арилкетонов под действием этого реагента до сих пор не наблюдалось. В связи с этим мы специально показали, что, если использовать условия работы [4], соотношение субстрат–реагент, 1 : 3, конверсия арилкетона **1** и гетарилкетона **2** в нитросоединения **3** и **4** значительно возрастает.

ИК спектры записывали на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C получали на спектрометре Varian VXR-400 в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт остаточный CHCl<sub>3</sub> в дейтерорастворителе. Масс-спектры регистрировали на приборе Finnigan SSQ 7000 (типа GC-MS) с использованием капиллярной колонки (30 м × 2 мм, неподвижная фаза DB-1), газ-носитель гелий (40 мл/мин) и программированием температуры от 50 до 300 °C (10 град/мин). Энергия ионизации 70 эВ. Разделение реакционных смесей и контроль чистоты продуктов реакции проводили на колонках или на пластинах Silufol и на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, II ст. акт. (по Брокману), используя элюент диэтиловый эфир–петролейный эфир (40–70 °C), 1 : 2 (по объёму).

**Нитрование арилциклопропилкетонов 1 и 2 под действием HNO<sub>2</sub>** (общая методика). К раствору 10 ммоль **1** или **2** в 5 мл CF<sub>3</sub>COOH и 10 мл CHCl<sub>3</sub> при –10 °С в течение 30 мин прибавляют 10 ммоль NaNO<sub>2</sub>. Реакционную смесь после добавления нитрита натрия выдерживают при данной температуре 30 мин, выливают в воду, экстрагируют хлороформом. Экстракт сушат MgSO<sub>4</sub> и, упарив растворитель, остаток хроматографируют на силикагеле.

По приведенной методике получают соединения **3** и **4**.

**2-Нитро-4-циклопропилкарбониланизол (3)** получают из 4-метоксифенилциклопропилкетона (**1**). Выход 82%\*, т. пл. 76–77 °С (из гексана). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1670 (C=O); 1550, 1335 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.06 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.22 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.59 (1H, м, CH); 4.02 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.15 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H аром.); 8.19 (1H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, <sup>4</sup>*J* = 2.0, H аром.); 8.49 (1H, д, <sup>4</sup>*J* = 2.0, H аром.). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 12.02; 16.91; 56.90; 113.27; 125.91; 130.31; 133.80; 139.21; 156.01; 197.30. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 221 [M]<sup>+</sup> (24), 180 (100), 133 (7), 76 (15), 41 (6). Найдено, %: С 59.67; Н 5.08; N 6.11. С<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 59.73; Н 5.01; N 6.33.

**2-Нитро-5-циклопропилкарбонилтиофен (4)** получают из тиенил-2-циклопропилкетона (**2**). Выход 93%\*, т. пл. 104–105 °С (из гексана). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1680 (C=O); 1540, 1340 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.06 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.26 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.55 (1H, м, CH); 7.68 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 4.3, H тиофен); 7.90 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 4.3, H тиофен). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 12.77; 18.16; 128.43; 129.26; 148.74; 156.05; 192.86. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 197 [M]<sup>+</sup> (19), 156 (100), 110 (24), 98 (8), 82 (12), 69 (24), 41 (15). Найдено, %: С 48.62; Н 3.28; N 6.81. С<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 48.72; Н 3.58; N 7.10.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. А. Газзаева, Ю. С. Шабаров, Л. Г. Сагинова, *ХГС*, 309 (1984). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **20**, 246 (1984)].
2. А. З. Каджаева, Е. В. Трофимова, А. Н. Федотов, К. А. Потехин, Р. А. Газзаева, С. С. Мочалов, Н. С. Зефилов, *ХГС*, 753 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 595 (2009)].
3. А. З. Каджаева, Е. В. Трофимова, Р. А. Газзаева, А. Н. Федотов, С. С. Мочалов, *Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия*, **50**, 35 (2009).
4. S. Uemura, A. Toshimitsu, M. Okano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1076 (1978).

**Р. А. Газзаева\***, **А. Н. Федотов<sup>а</sup>**, **С. С. Мочалов<sup>а</sup>**

Северо-Осетинский государственный университет  
им. К. Л. Хетагурова,  
ул. Ватутина, 46, Владикавказ 362000, Россия  
e-mail: gazzaeva@mail.ru

Поступило 17.03.2011

<sup>а</sup>Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, дом 1, строение 3,  
Москва 119991, Россия  
e-mail: ssmoch@org.chem.msu.r2

*ХГС*. – 2011. – № 3. – С. 459

\* Выход указан на вступившее в реакцию исходное соединение.