

УДК 547.793.2

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,1-ДИМЕТОКСИ-2-ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Газзаева Р.А., Коблова Л.Б.

ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова»,  
Владикавказ 362040, e-mail: gazzaevar@mail.ru

В представленной работе приведен метод получения практически значимых азот-кислородсодержащих гетероциклов фуоксанового ряда из гем-замещенных фенилциклопропанов. Найденная трансформация является первым примером в ряду циклопропанов. Предложен возможный механизм реакции. Детальные исследования в данном направлении продолжаются.

**Ключевые слова:** азотистая кислота, 1,1-диметокси-2-фенилциклопропан, метил-3-трифторацетоксидигидроцинамат, метилцинамат, метил-4-фенил-3-фуоксанкарбоксилат, гетероциклизация

## REACTION OF 1,1-DIMETHOXYPHENYLCYCLOPROPANES WITH NITROUS ACID

Gazzaeva R.A., Koblova L.B.

North-Ossetian State University, Vladikavkaz, e-mail: gazzaevar@mail.ru

In the present work is a method of obtaining practically important nitrogen-oxygen-containing heterocycles furoxan a number of gem-substituted phenylcyclopropanes. The founded transformation is the first example in a series of cyclopropanes. We offered a possible mechanism of this reaction. Detailed studies in this direction are underway.

**Keywords:** nitrous acid, 1,1-dimethoxy-2-phenylcyclopropane, 3-methyl-trifloracetoxidihydrocinamat, methylcinamat, methyl-4-phenyl-3-furoksankarboksilat, heterocyclization

К настоящему времени изучено поведение 1,1-дигалогенпроизводных фенил- и бензилциклопропанов в условиях нитрозирования. Показано, что галогенпроизводные фенилциклопропана в условиях нитрозирования трансформируются либо в продукты размыкания малого цикла [3], либо гетероциклические соединения [1, 2]. Бензилциклопропановые производные претерпевают наряду с гетероциклизацией нитрование в ароматическое ядро. На результат превращений влияет как соотношение реагентов, так и природа галогена [1].

Цель исследования. С целью расширения синтетических возможностей арилциклопропанов представлялось интересным изучение поведения других производных фенилциклопропана в условиях нитрозиро-

вания и выявления факторов, влияющих на направление реакции.

Нами был синтезирован гем-замещенный фенилциклопропан принципиально другого характера – 1,1-диметокси-2-фенилциклопропан (1) и изучено его поведение в условиях реакции нитрозирования. Варьировались температура и соотношение реагентов. Как показал эксперимент, природа субстрата внесла существенные корректировки в изучаемую реакцию, что, несомненно, расширяет синтетические возможности как системы нитрит натрия – трифторуксусная кислота, так и уникальных циклопропанов. Проведенные эксперименты выявили неоднозначное протекание реакции, и нами были выделены как продукты гетероциклизации, так и продукты раскрытия малого цикла (схема 1).

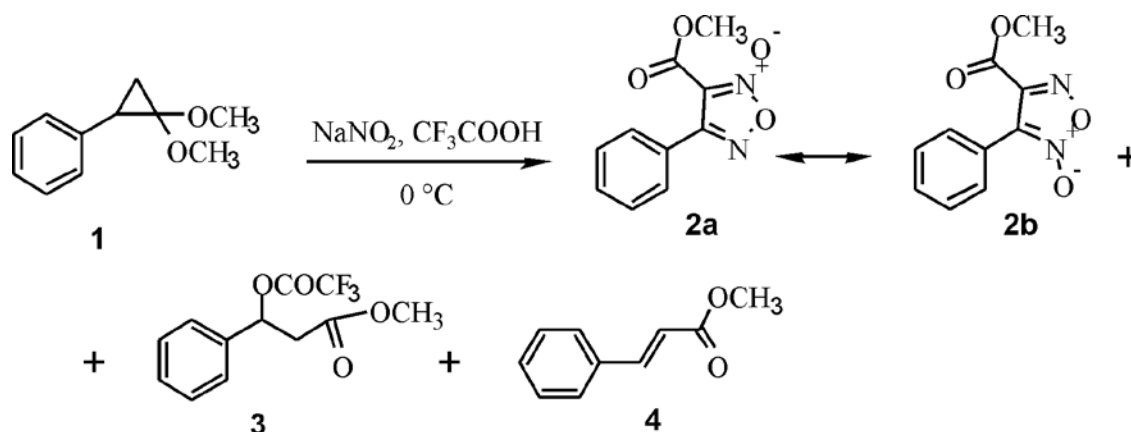


Схема 1

Образование изомерных метил-4- можно объяснить предложенной схемой  
 фенил-3-фуроксанкарбоксилатов (2) (схема 2):

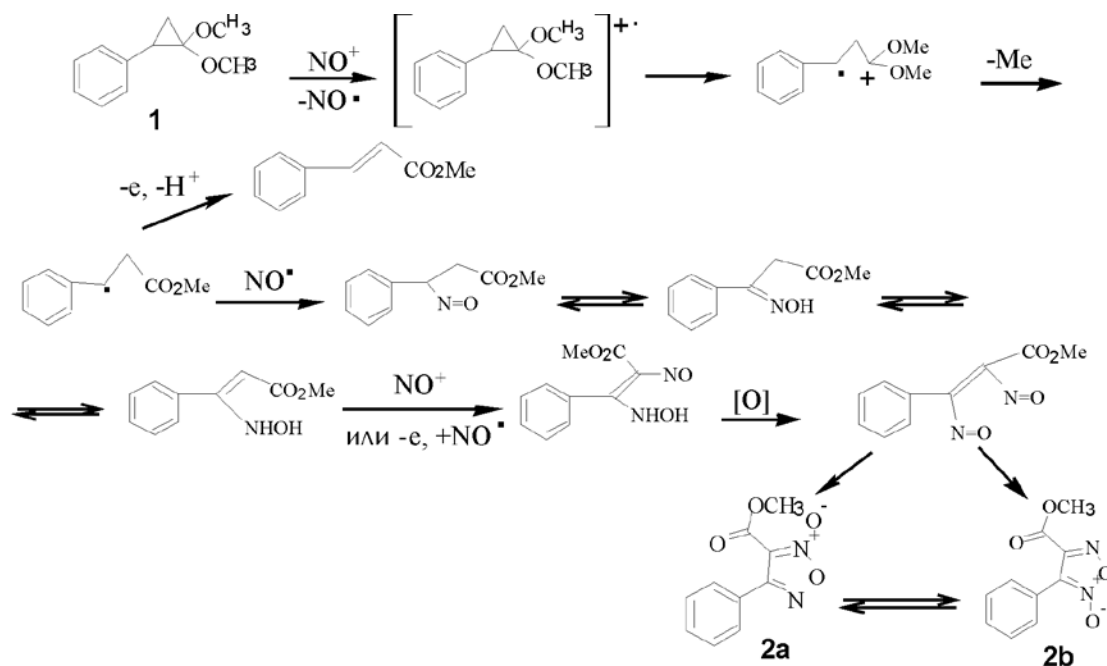


Схема 2

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре «Varian VXR-400» в  $\text{CDCl}_3$ . В качестве внутреннего стандарта использовали остаточный сигнал  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta$  7.25, м. д.). ИК спектры записывали на спектрофотометре UR-20 в интервале  $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  в вазелиновом масле. Масс-спектры получали на приборе Finnigan SSQ 7000 (типа GC-MS) с использованием капиллярной колонки (30 м x 2 мм, неподвижная фаза DB-1), газ-носитель – гелий (40 мл/мин) и программированием температуры от 50 до  $300^\circ\text{C}$  (10 град/мин). Энергия ионизации 70 эВ. Элементный анализ проведён на анализаторе фирмы Carlo Erba 1106. Разделение реакционных смесей и контроль чистоты продуктов реакции проводили на колонках или на пластинах в тонком слое, носитель – силикагель L40/100 мкм (Чехия), используя элюент  $\text{Et}_2\text{O}$ -петролейный эфир ( $40\text{--}70^\circ\text{C}$ ), 1:3 (по объёму).

1,1-Диметокси-2-фенилциклопропан (1). К раствору 25 г KOH в 100 мл метанола при  $80^\circ\text{C}$  и перемешивании добавляют 9.3 г (0.05 моль) 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана. Нагревают до  $105^\circ\text{C}$  и через 10 мин. выливают в воду и экстрагируют пентаном. Экстракт сушат над  $\text{CaCl}_2$  и перегоняют под вакуумом. Получают 4.6 г (52%) 1,1-диметокси-2-фенилциклопропана (1). Т. кип.  $68\text{--}69^\circ\text{C}$  (0.42 мм рт.ст.), 1.5121. Спектр

ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.36-1.39 (1H, кв), 1.49-1.53 (1H, кв), 2.46-2.50 (1H, м), протоны циклопропана, 3.29 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 3.52 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 7.28-7.44 (5H, м, ArH) [5].

Получение соединений (2-4). К раствору 0.005 моль (0.94 г) 1,1-диметокси-2-фенилциклопропана (1), 2.50 г  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и 10 мл  $\text{CHCl}_3$  при  $0\text{--}5^\circ\text{C}$  порциями добавляли 0.35 г (0.005 моль)  $\text{NaNO}_2$ . Реакционную смесь перемешивали при  $0^\circ\text{C}$  в течение 30 – 40 мин, выливали в 70 мл холодной воды, хлороформный слой отделяли, водный нейтрализовали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (2 x 10 мл), хлороформные растворы объединяли, промывали водой, сушили  $\text{CaCl}_2$  и, упарив растворитель, остаток сначала анализировали ЯМР  $^1\text{H}$ , а затем хроматографировали на пластинках с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [элюент:  $\text{Et}_2\text{O}$ - $\text{CHCl}_3$ -петролейный эфир ( $40\text{--}70^\circ\text{C}$ ), 1:1:3]. Получали: смесь метил-4-фенил-3-фуроксанкарбоксилатов (2a, 2b). Выход 0.22 г (20%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.93 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 4.01 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 7.51-7.71 (5H, м, ArH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 29.97 ( $\text{C}_{1a}$ ), 53.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 24.46 ( $\text{C}_{1b}$ ), 34.26 ( $\text{C}_6$ ), 108.40 ( $\text{C}_3$ ), 122.55 ( $\text{C}_2$ ), 133.18 ( $\text{C}_3$ ), 137.0 ( $\text{C}_{6a}$ ), 152.6 ( $\text{C}_4$ ), 157.9 (CO).  $R_f$  0.5 (элюент петролейный эфир- $\text{Et}_2\text{O}$ , 2:1) [4]. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}^+$ , %): 220 [ $\text{M}]^+$  (8.0), 190 (27.5), 160 (41.6), 129 (100), 119 (10.0), 102 (62.5), 75 (12.5),

51 (16.6), 39 (7.0). Найдено, %: С 54.42; Н 3.54; N 12.32.  $C_{10}H_8N_2O_4$ . Вычислено, %: С 54.55; Н 3.66; N 12.72.

Метил-3-трифторацетоксидигидроцинамат (3). Выход 0.35 г (25%). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.83 (1H, д, д,  $^3J = 10$ ,  $^3J = 4.5$ ), 3.05 (1H, д, д,  $^3J = 10$ ,  $^3J = 7$ ), 3.69 (3H, с), 6.27 (1H, д, д,  $^3J = 7$ ,  $^3J = 4.5$ ), 7.38 (5H, с, ArH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 276 [ $M$ ]<sup>+</sup> (39.2), 216 (100), 203 (35.8), 179 (29.2), 131 (40.0), 121 (33.3), 105 (90.0), 91 (18.0), 77 (31.8), 69 (30.1), 51 (18.3) [6].

Метилцинамат (4). Выход 0.40 г (49%). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.83 (1H, с,  $COOCH_3$ ), 6.48 (1H, д,  $J = 16$ , H-2), 7.29-7.53 (5H, м, ArH), 7.72 (1H, д,  $J = 16$ , H-3).  $R_f$  0.5 (петролейный эфир- $Et_2O$ , 2:1). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 163 [ $M$ ]<sup>+</sup> (14.6), 131 (14.0), 121 (100), 104 (68.3), 91 (30), 77 (35.0), 59 (31.8) [4].

### Заключение

Найденная трансформация производных циклопропанов в практически значимые гетероциклические соединения фуросанового ряда является первым примером подобных превращений. Детальные иссле-

дования в данном направлении продолжались.

*Работа выполнена при финансовой государственной поддержке научных исследований в Республике Северная Осетия-Алания (проект 15рк-3-2014).*

### Список литературы

1. Каджаева А.З., Трофимова Е.В., Газзаева Р.А., Федотов А.Н., Мочалов С.С. 1,1-Дигалоген-2-бензилциклопропаны в реакции с азотистой кислотой // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, – 2009. – т.50, №1. – с.35-39.
2. Новокрещенных В.Д., Лукашова Е.А., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С. Превращение 1,1-диметокси-2-фенилциклопропана под действием протонных кислот // Журн. орган химии – 1983. – т. 19, №11. – с.2315-2321.
3. Сагинова Л.Г., Альхамдан Мохаммед, Петросян В.С. Взаимодействие гем-дигалогенфенилциклопропанов с нитритом в концентрированной серной кислоте // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, – 1997. – т.38, №5. – с.354-356.
4. Aung H.T., Furukawa T., Nikai T., Niwa M.; Takaya Y. Contribution of cinnamic acid analogues in rosmarinic acid to inhibition of snake venom induced hemorrhage // Bioorg. Med. Chem. – 2011 – Vol.19. – P.2392-2396.
5. Fruttero R., Ferrarotti B., Serafino A., Gasco A. Phenylfuroxancarboxylic Acids and Their Derivatives // J. Liebigs Annalen der Chemie – 1990. – №4. – P.335-338.
6. Kaimakliotis Ch., Fry A.J. Anodic oxidation of methyl alpha-dimethylsilyldihydrocinnamate. A novel silicon gamma-aryl effect. // J. Org. Chem. – 2003. – Vol.68. – P.9893-9898.