

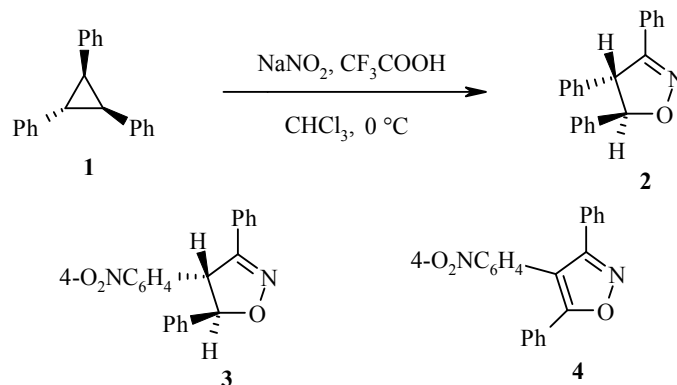
О ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ *транс*-1,2,3-ТРИФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Ключевые слова: азотистая кислота, *транс*-4-(4-нитрофенил)-3,5-дифенил-4,5-дигидроизоксазол, 4-(4-нитрофенил)-3,5-дифенилизоксазол, *транс*-3,4,5-трифенил-4,5-дигидроизоксазол, *транс*-1,2,3-трифенилциклопропан, гетероциклизация.

Известно, что фенил- и 1,2-дифенилциклопропаны под действием эквивалентного количества азотистой кислоты легко образуют 5-фенил- и 3,5-дифенил-4,5-дигидроизоксазолы, при этом геометрия бензольных колец в 1,2-дифенилциклопропанах практически не влияет на выход соответствующих гетероциклов [1, 2]. Поскольку не только моно- и дизамещённые изоксазолины и изоксазолы, но и триарилизоксазолины (и изоксазолы) представляют интерес для практического использования [3], а методы синтеза последних довольно ограничены, мы попытались выяснить, способны ли 1,2,3-трифенилциклопропаны превращаться в продукты внедрения N=O фрагмента в трёхуглеродный цикл под действием азотистой кислоты в условиях описанных в работах [1, 2].

На примере *транс*-1,2,3-трифенилциклопропана (**1**) было показано, что при действии эквивалентного количества нитрита натрия в трифторуксусной кислоте образуется только *транс*-3,4,5-трифенил-4,5-дигидроизоксазол (**2**). Этот результат показывает, что трифенилциклопропаны можно с успехом использовать в синтезе соответствующих изоксазолинов.

Ранее сообщалось, что дигидроизоксазолы, полученные из фенилциклопропанов под действием эквивалента HNO₂, способны окисляться в соответствующие изоксазолы под действием эквивалентных количеств того же реагента [4]. Эти же арилизоксазолы могут образовываться из арилциклопропанов и непосредственно, если действовать на субстраты 2 экв. азотистой кислоты [4, 5]. Оказалось, что реакция углеводорода **1** с 2 экв. HNO₂ не приводит к 3,4,5-трифенилизоксазолу, продуктами реакции в этом случае были изоксазолин **2** (81%) и *транс*-4-(4-нитрофенил)-3,5-дифенил-4,5-дигидроизоксазол (**3**) (14%). Таким образом, в условиях окисления азотистой кислотой 3,4,5-трифенил-4,5-дигидроизоксазол (**2**) ведет себя аномально по сравнению с монофенилированными аналогами. Интересно, что если нитрофенилизоксазолин **3** обработать эквивалентом HNO₂ или углеводород **1** – 3 экв. азотистой кислоты, то в обоих случаях с высоким выходом образуется 4-(4-нитрофенил)-3,5-дифенилизоксазол (**4**).



Эксперимент с нитроизоксазолином **3** свидетельствует в пользу того, что образование нитроизоксазола **4** из углеводорода **1** осуществляется через предварительную стадию нитрования изоксазолина **2**.

Таким образом, в зависимости от соотношения субстрат–HNO₂ из углеводорода **1** могут быть синтезированы соответствующие производные триариллизоксазола.

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Varian VXR-400 в CDCl₃ с использованием остаточного CHCl₃ в дейтерорастворителе в качестве внутреннего стандарта (δ 7.25 и 77.4 м. д. соответственно). Масс-спектры регистрировали на приборе Finnigan SSQ 7000 (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 °С (10 град/мин). Энергия ионизации 70 эВ. Разделение реакционных смесей и контроль чистоты продуктов реакции проводили на колонках или на пластинах Silufol и на Al₂O₃ II степени активности (по Брокману), в системе эфир – петролейный эфир (40–70 °С), 1:3.

Соединение **1** получали по методике [6], т. пл. 67 °С (EtOH) (т. пл. 66.5–67.5 °С (гептан) [6]).

Взаимодействие транс-1,2,3-трифенилциклопропана (1) с азотистой кислотой (общая методика). К раствору 2.70 г (0.01 моль) соединения **1** в 5 мл CF₃CO₂H и 10 мл CHCl₃ при 0 °С в течение 30 мин прибавляют NaNO₂. Реакционную смесь выдерживают при данной температуре в течение 30 мин, затем выливают в воду и экстрагируют CHCl₃. Высушенный MgSO₄ экстракт упаривают и остаток хроматографируют на силикагеле.

транс-3,4,5-Трифенил-4,5-дигидроизоксазол (2) получают используя 0.69 г (0.01 моль) NaNO₂. Выход 2.54 г (85%). Т. пл. 138 °С (EtOH) (т. пл. 138–140 °С (гептан) [7]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.74 (1H, д, *J* = 5.4, H-4); 5.56 (1H, д, *J* = 5.4, H-5); 7.26–7.37 (13H, м, H Ar); 7.59 (2H, д, д, *J* = 1.5, *J* = 7.2, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 62.3; 91.7; 125.3; 127.3; 127.5; 127.8; 128.2; 128.5; 128.8; 129.4; 129.8; 139.1; 140.8; 157.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 299 [M]⁺ (2), 194 (13), 193 (100), 192 (10), 165 (20), 152(4), 116 (6), 103 (7), 89 (12), 77 (9), 51 (5). Найдено, %: C 84.17; H 5.58; N 4.21. C₂₁H₁₇NO. Вычислено, %: C 84.25; H 5.72; N 4.68.

Аналогично с использованием 1.38 г (0.02 моль) NaNO₂ получают 2.44 г (81%) **транс-3,4,5-трифенил-4,5-дигидроизоксазола (2)** и 0.48 г (14%) **транс-4-(4-нитрофенил)-3,5-дифенил-4,5-дигидроизоксазола (3)**. Соединение **3**: т. пл. 197 °С (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1540, 1345 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.79 (1H, д, *J* = 7.5, H-4); 5.72 (1H, д, *J* = 7.5, H-5); 7.26–7.37 (12H, м, H Ar); 7.59 (2H, д, *J* = 9.6, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 62.7; 92.8; 123.8; 126.9; 127.5; 128.0; 128.4; 128.8; 129.0; 129.4; 129.7; 130.5; 140.8; 157.5; 166.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 344 [M]⁺ (2), 194 (13), 193 (100), 192 (10), 165 (20), 152 (4), 116 (6), 103 (7), 89 (12), 77 (9), 51 (5). Найдено, %: C 73.11; H 4.68; N 8.41. C₂₁H₁₆N₂O₃. Вычислено, %: C 73.24; H 4.68; N 8.13.

4-(4-Нитрофенил)-3,5-дифенилизоксазол (4) получают, используя 2.07 г (0.03 моль) NaNO₂. Выход 3.12 г (92%), т. пл. 223 °С (EtOH) (т. пл. 221–222 °С [8]). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1535, 1340 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.24 (2H, д, д, *J* = 7.1, *J* = 1.5, H Ar); 7.53 (2H, д, д, *J* = 7.1, *J* = 1.3, H Ar); 7.45–7.38 (10H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 113.3; 124.2; 127.0; 127.2; 128.2; 128.5; 128.7; 128.9; 129.8; 130.5; 131.3; 137.6; 147.6; 162.0; 166.6. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 342 [M]⁺ (27), 180 (13), 165 (12), 134 (7), 106 (15), 105 (100), 78 (5), 77 (76). Найдено, %: C 73.43; H 4.38; N 8.01. C₂₁H₁₄N₂O₃. Вычислено, %: C 73.68; H 4.12; N 8.18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. С. Шабаров, Л. Г. Сагинова, Р. А. Газзаева, *ЖОрХ*, **18**, 2627 (1982).
2. Ю. С. Шабаров, Л. Г. Сагинова, Р. А. Газзаева, *ХГС*, 738 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **20**, 595 (1984)].
3. M. Tokizane, K. Sato, T. Ohta, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry*, **19**, 2519 (2008).
4. 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)].
5. Л. Г. Сагинова, Альхамдан Мохаммед, В. С. Петросян, *Вестн. МГУ, Сер. 2. Химия*, **3**, 186 (1994).
6. Ю. С. Шабаров, А. А. Подтеребкова, Р. Я. Левина, *Вестн. МГУ, Сер. 2. Химия*, **3**, 118 (1966).
7. R. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack, R. Sustmann, *Chem. Ber.*, **106**, 3258 (1973).
8. S. E. Denmark, J. M. Kallemeyn, *J. Org. Chem.*, **70**, 2839 (2005).

Р. А. Газзаева^{*}, А. Н. Федотов^а, С. С. Мочалов^а

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

Поступило 28.06.2011

*^аМосковский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119991, Россия
e-mail: ssmoch@org.chem.msu.ru*

ХГС. – 2011. – № 10. – С. 1581

ДОМИНО-СИНТЕЗ ПЕРВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ РЯДА ДИБЕНЗО(ПЕРГИДРОПИРИМИДИНО)АЗА-14-КРАУН-4-ЭФИРОВ

Ключевые слова: ацетат аммония, 1,5-бис(2-формилфенокси)-3-оксапентан, диамид малоновой кислоты, (пергидропиримидино)аза-14-краун-4-эфир.

В работе [1] сообщалось об успешном использовании тиокарбамида в домино-синтезе азакраун-эфиров, содержащих в макроцикле пергидротриазинный фрагмент. Однако диамид угольной кислоты (мочевина) в подобной циклоконденсации с 1,5-бис(2-формилфенокси)-3-оксапентаном (**1**) и аммиаком не образовывал целевой азакраун-эфир. Продолжая наши исследования по синтезу азакраун-эфиров, содержащих пергидроазинные фрагменты в качестве субъединиц [1–5], мы изучили трёхкомпонентную конденсацию поданда **1** с диамидом малоновой кислоты (**2**) и аммиаком. Мы предположили, что в этом случае возникающий в указанной выше каскадной реакции промежуточный продукт конденсации диальдегида **1**