

УДК 547.512

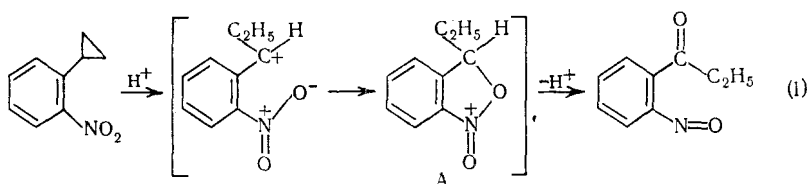
ХИМИЯ

Ю. С. ШАБАРОВ, С. С. МОЧАЛОВ, И. П. СТЕПАНОВА, Г. В. АЛЕКСАХИН

1-МЕТИЛ-1-(*o*-НИТРОФЕНИЛ)-ЦИКЛОПРОПАН И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмелновым 2 III 1972)

Ранее (¹⁻³) нами было описано внутримолекулярное превращение *o*-нитрофенилциклопропанов в соответствующие *o*-нитрозоацилбензолы, происходящее под действием концентрированной серной кислоты. Был предложен механизм этой реакции:

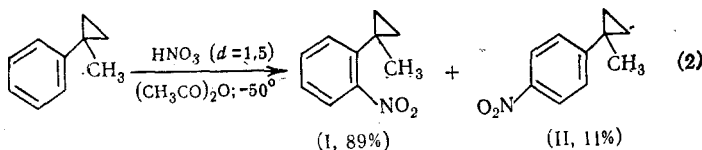


Этот механизм подтвержден превращением *o*-нитрофенилциклопропана с атомом дейтерия в метиновой группе циклопропанового кольца в несодержащий дейтерия *o*-нитрозопропиофенон (⁴).

Нетрудно видеть, что в этой реакции особая роль принадлежит промежуточному катиону А и бензильному атому водорода в нем. Именно наличие этого водорода и его способность к отщеплению обуславливают образование нитрозокетона.

Представлялось интересным изучить действие концентрированной серной кислоты на *o*-нитрофенилциклопропаны, не содержащие метинового водорода в малом цикле, с тем чтобы выяснить возможность существования промежуточных структур типа А.

С целью получить необходимое ортонитросоединение было проведено нитрование 1-метил-1-фенилциклопропана. В результате реакции образовывалась смесь *o*- и *p*-нитрофенилметилзамещенных



Спектры п.м.р. (снимались в четыреххлористом углероде) выделенных 1-метил-1-(*o*-нитрофенил)-циклопропана (I) * и 1-метил-1-(*p*-нитрофенил)-циклопропана (II) подтверждают их строение. Так, в спектре соединения I имелись сигналы протонов метиленовых групп циклопропанового кольца (уширенный синглет с центром 0,89 ** м.д.), протонов метильной группы (синглет с центром 1,66 м.д.) и ароматических протонов (сложный мультиплет в области 7,12—7,75 м.д.). Соотношение интегральных

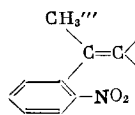
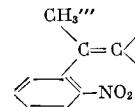
* Индивидуальность веществ проверялась методом г.ж.х.

** Используется δ -шкала.

интенсивностей составляло 4 : 3 : 4, что соответствует соотношению количеств протонов соответствующих типов в соединении I. В спектре нитросоединения II сигналы протонов малого цикла и метильного радикала напоминали по виду соответствующие сигналы в спектре соединения I (синглеты с центрами 0,97 и 1,53 м.д.), а сигналы ароматических протонов (два дублета с центрами 7,25 и 7,98 м.д., $J = 8$ гц) однозначно указывали на пара-замещение в ароматическом ядре.

Таблица 1

Спектры п.м.р. индивидуальных цис- и транс-2-(*o*-нитрофенил)-бутенов-2]

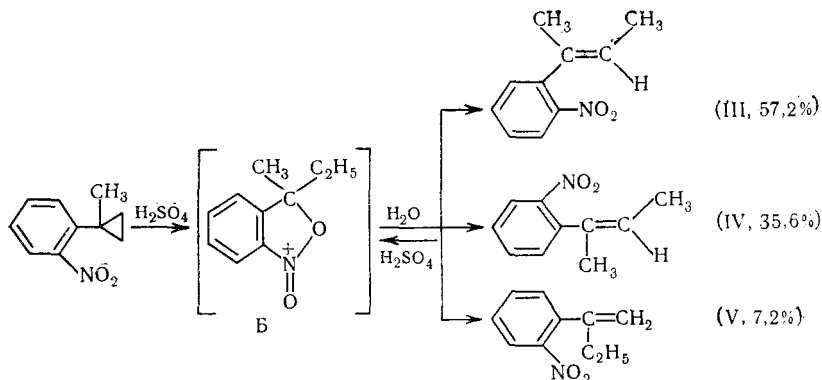
Соединение	Химические сдвиги δ , м.д.				J , гц		
	$-\text{CH}_3''$	$-\text{CH}_3'''$	H'	H _{аром}	H'H''	H'H'''	H''H'''
 (III)	1,94	2,12	5,62	7,27—8,17	7,2	1,2	1,2
 (IV)	1,56	2,25	5,75	7,33—8,21	7,2	1,4	1,6

Полученное ортонитросоединение I далее вводилось в реакцию с концентрированной серной кислотой. Оказалось, что оно при этом растворяется с образованием гомогенного прозрачного раствора. Продукт реакции, полученный при выливании последнего в холодную воду и последующей обычной обработке, оказался идентичным по элементному составу исходному нитросоединению (I), но отличался от него по физическим константам. Анализ методом г.ж.х. показал, что он представляет собой смесь трех веществ в соотношении 8 : 5 : 1. Первые два были выделены на препаративном хроматографе и охарактеризованы спектрами п.м.р., данные которых однозначно свидетельствовали о том, что они являются изомерными 2-(*o*-нитрофенил)-бутенами-2 (III и IV, см. табл. 1 и уравнение (3)). Присутствие в продуктах реакции 2-(*o*-нитрофенил)-бутена-1 (V) подтверждалось как данными г.ж.х., так и наличием соответствующих сигналов (триплет с центром 1,28 м.д., квадруплет с центром 2,53 м.д.—этильный остаток; дублет с центром 5,21 м.д.—гем-протоны двойной связи) в спектре п.м.р. смеси всех трех изомеров, полученном до разделения.

Разумно было предположить, что первая стадия превращения нитросоединения I аналогична той, которая предложена в случае *o*-нитрофенилциклопропана (см. уравнение (1)). В соответствии с этим должен был образоваться катион Б (см. уравнение (3)), у которого в бензильном положении находятся метильный и этильный радикалы. Поскольку после разложения реакционной смеси водой нитрозокетона не образуется, а получают неопределенные нитросоединения III—V, можно утверждать, что в условиях реакции метильный и этильный радикалы неспособны отрываться или мигрировать. По этой же причине можно считать, что промежуточно образующийся катион Б устойчив и должен существовать в растворе концентрированной серной кислоты достаточно долгое время. Был снят спектр п.м.р. раствора нитросоединения I в концентрированной серной кислоте (см. рис. 1) и установлено, что он, во-первых, полностью отвечает структуре катиона Б и, во-вторых, не изменяется с течением времени*.

* Спектры п.м.р. раствора нитросоединения I в концентрированной серной кислоте, полученные сразу же после растворения и после двухнедельного стояния в ампуле, были полностью идентичны.

Дополнительное подтверждение строения катиона Б было получено при обработке смеси непредельных нитросоединений III—V концентрированной серной кислотой — спектр п.м.р. образовавшегося раствора оказался полностью идентичным спектру сернокислотного раствора нитрофенилциклопропана I



Участие *o*-нитрогруппы в стабилизации катиона Б было доказано также сравнением с поведением в тех же условиях *m*-нитроизомера II. Оказалось, что последний в растворе концентрированной серной кислоты полимеризуется.

Анализируя спектр п.м.р. растворов циклопропана I или бутенов III—V в серной кислоте (см. рис. 1), можно отметить, что сигналы протонов метильной и метиленовой групп, связанных с четвертичным атомом углерода, и сигналы ароматического кольца значительно смещены в область слабых полей (на ~ 1 м.д.). Этот факт свидетельствует о том, что положительный заряд в циклическом ионе Б, по всей вероятности, делокализован по всей системе.

Таким образом, нами, во-первых, доказано существование циклического иона Б, образование аналогов которого ранее лишь предполагалось⁽¹⁻³⁾ в качестве промежуточной стадии превращения *o*-нитрофенилциклопропанов в ортонитрозокетоны, и, во-вторых, установлено, что 1-замещенные 1-(*o*-нитрофенил)-циклопропаны не могут превращаться в нитрозокетоны: происходит лишь изомеризация циклопропанового кольца.

Спектры п.м.р. получены на приборе J-NmH-60 с рабочей частотой 60 Мгц; в качестве внутреннего стандарта использовался ГМДС. Анализ методом г.ж.х. проводился на приборе «Цвет», модель 4—67, длина колонки 3 м, диаметр 4 мм, неподвижная фаза 10%, силиконовый каучук СКТФТ-50-X на хемосорбе 40—60 меш, газ-носитель — гелий, скорость газа 30 мл/мин, температура анализа 150°.

1-Метил-1-(*o*-нитрофенил)-циклопропан (I) и 1-метил-1-(*m*-нитрофенил)-циклопропан (II) получают нитрованием 1-метил-1-фенилциклопропана⁽⁵⁾ по методике, описанной в⁽¹⁻³⁾. После хроматографирования на колонке с окисью алюминия в системе

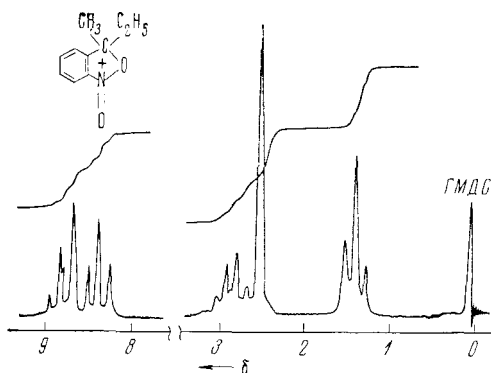


Рис. 1. Спектр п.м.р. 1-метил-1-(*o*-нитрофенил)-циклопропана в концентрированной серной кислоте. $C = 1,88$ мол/л, $t = 30^\circ$.

эфир — петролейный эфир (1 : 3) получают *o*-изомер I, т. кип. 111—112° при 7 мм, n_D^{20} 1,5372, d_4^{20} 1,1099. $C_{10}H_{11}NO_2F_3\Delta$. MR_D найдено 49,78, вычислено 49,90. *n*-Изомер II, т. пл. 57—58°.

Изомеризация 1-метил-1-(*o*-нитрофенил)-циклопропана (I). К 10 мл концентрированной серной кислоты медленно добавляют 3,5 г *o*-нитроизомера I. Реакционную массу перемешивают 0,5 часа и выливают в 100 мл холодной ($\sim 0^\circ$) воды. Продукты реакции экстрагируют эфиром, промывают водой до нейтральной реакции и сушат сернокислым магнием. Отогнав эфир, получают 3 г (85,7%) смеси изомеров непредельных нитросоединений (III—V).

Найдено для смеси III—V %: C 67,87; H 6,31
 $C_{10}H_{11}NO_2$. Вычислено %: C 67,79; H 6,21

Разделением на препаративном хроматографе получают 2-(*o*-нитрофенил)-цис-бутен-2 (III), n_D^{20} 1,5418 и 2-(*o*-нитрофенил)-транс-бутен-2 (IV), n_D^{20} 1,5502.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, И. П. Степанова, ДАН, 189, 1028 (1969).
² Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, О. М. Хрящевская, Журн. орг. хим., 6, 2434 (1970). ³ Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, Журн. орг. хим., 2, 293 (1972).
⁴ Ю. С. Шабаров, Н. А. Казбулатова, Вестн. Московск. ун-в., Химия, № 2, 239 (1970). ⁵ J. C. Ruchardt, H. Trautwein, Ber., 95, 1197 (1962).