

УДК 547.512

ХИМИЯ

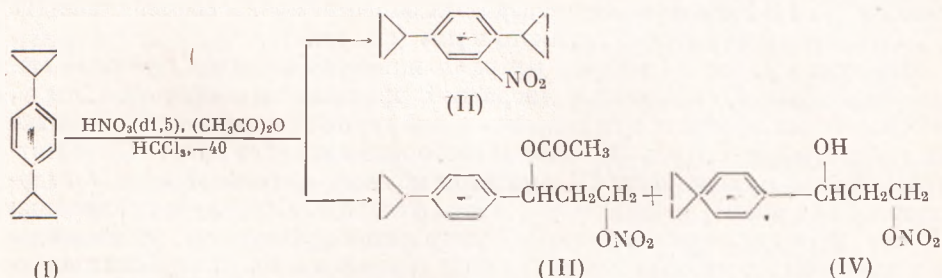
Ю. С. ШАБАРОВ, С. С. МОЧАЛОВ, С. А. ЕРМИШКИНА

n-ДИЦИКЛОПРОПИЛБЕНЗОЛ В РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 22 II 1973)

Из реакций электрофильного замещения в ряду фенилциклопропанов наиболее полно изучено нитрование. На примере этой реакции было показано, что циклопропильный радикал, будучи устойчивым в условиях нитрования (дымящая азотная кислота, уксусный ангидрид, -50°), существенно превосходит алкильные радикалы как по электронодонорным свойствам, так и по силе ориентирующего действия (¹, ²). В связи с этим было интересно изучить поведение в реакции нитрования *n*-дициклопропилбензола (I) — углеводорода, в котором оба циклопропильных радикала включены в цепь сопряжения, а все положения в бензольном ядре равноценны. Синтез углеводорода I осуществлен по описанной методике; препарат был выделен в индивидуальном состоянии (контроль методом г.ж.х.) и, в отличие от данных (³), оказался кристаллическим веществом. Строение его подтверждено данными спектра п.м.р.

Попытка осуществить нитрование *n*-дициклопропилбензола (I) в условиях, при которых фенилциклопропан легко нитруется, не привела к желаемым результатам, так как при низких температурах реакционная смесь была неоднородной: углеводород плохо растворялся в уксусном ангидриде. В связи с этим было решено провести реакцию в тех же условиях, но с разбавлением реакционной смеси хлороформом. Несмотря на то что реакционная среда была в этом случае гомогенной, часть углеводорода I возвращалась из реакции неизменной; лишь при -40° реакция проходила до конца. При этом, наряду с соответствующим мононитрофенильным производным, были получены два продукта размыкания одного из триметиленовых циклов — 3-(*n*-циклопропилфенил)-3-ацетоксипропилнитрат (III) и (3-*n*-циклопропилфенил)-3-оксипропилнитрат (IV):



При проведении нитрования в таких условиях общий выход продуктов реакции после их выделения составлял лишь 58–60%; до 40% исходного углеводорода I претерпевало превращение в соединения, которые не удалось идентифицировать из-за их многочисленности и относительно малых количеств в реакционной смеси. Применение в качестве нитрующего агента ацетилнитрата в смеси уксусного ангидрида и хлороформа при -5° позволило значительно повысить выход соединений II–IV (82%).

Строение полученных веществ доказано как спектроскопическими данными, так и их химическими превращениями. Так, в спектре п.м.р. 2-нитро-1,4-дициклопропилбензола (II) имелись сигналы протонов метиленовых

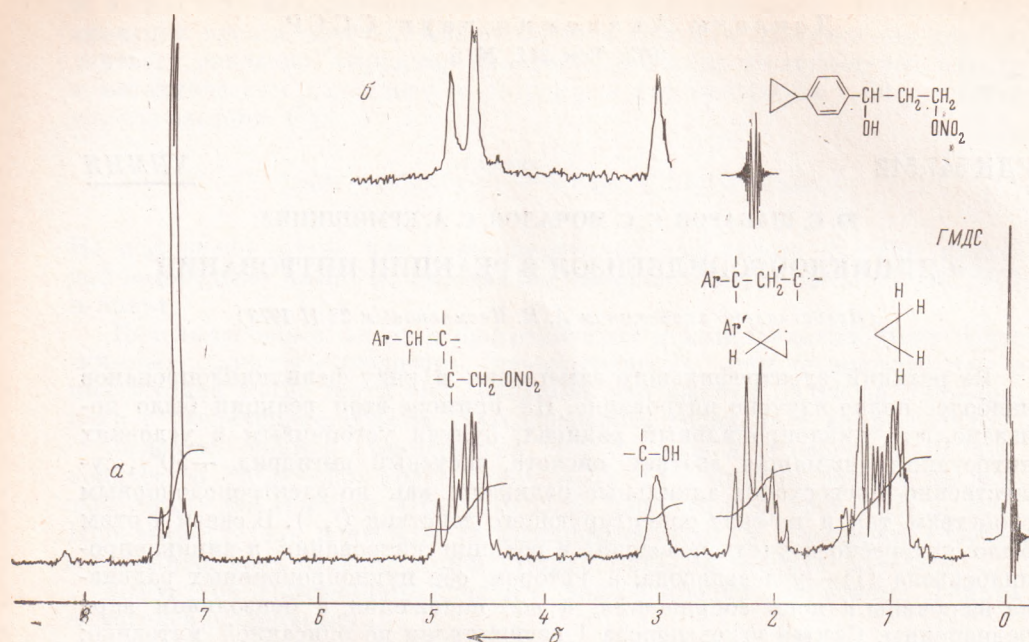


Рис. 1. Спектр п.м.р. 3-(*n*-циклопропилфенил)-3-оксипропилнитрата в CCl_4 (а), $C = 2,0$ мол/л, $t = 30^\circ$; возмущение ядер H' (б)

групп циклопропановых колец (мультиплет, 8H, δ 0,71–1,52 м.д.), протона метиновой группы малого цикла, расположенного рядом с нитрогруппой (мультиплет, 1H, δ 2,41–2,85 м.д.) и протона метиновой группы второго кольца (мультиплет, 1H, δ 1,95–2,41 м.д.). В области ароматических протонов имелись сигналы, однозначно свидетельствующие об 1,2,4-замещении в бензольном кольце.

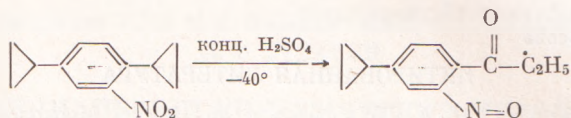
Строение оксипроизводного IV — одного из продуктов размыкания трехчленного цикла доказано данными п.м.р. (см. рис. 1) и и.-к. спектров. В и.-к. спектре этого соединения IV имелись полосы поглощения, характерные для нитратной (1635, 1280, 855, 755 см^{-1}) и гидроксильной группы (3360 см^{-1}). 1,3-Расположение указанных заместителей в соединениях III и IV было доказано методом двойного п.м.р. (см. рис. 1).

Известно (⁴), что в спектрах п.м.р. алкилнитратов сигнал протонов метиленовой группы, связанной с нитратной, проявляется в области 4,5 м.д., а тех же самых протонов при гидроксильной группе в алифатических спиртах в области 3,5–3,7 м.д. Из приведенного выше спектра следует, что нитратная группа в соединении IV находится на конце алкильной цепи, а гидроксильный остаток — у бензильного атома углерода. Структура соединения III, как 3-(*n*-циклопропилфенил)-3-ацетоксипропилнитрата, подтверждалась данными его спектра п.м.р. По виду сигналов и их химическим сдвигам он напоминал спектр соответствующего оксинитрата (IV), но имел дополнительный сигнал протонов ацетоксигруппы — накладывающийся синглет (3H) при δ 2,26 м.д. и характерный структурный триплет бензильного протона при δ 5,98 м.д. (⁵).

Ранее было показано, что триметиленовый цикл в нитрофенилциклопропанах легко разрывается под действием концентрированной серной кислоты. При этом в зависимости от строения исходных нитросоединений могут получаться либо нитрозокетоны (^{6, 10}), либо неопределенные нитросоединения (⁷). Представляло интерес изучить поведение в этой реакции нитросоединения II с тем, чтобы сравнить реакционную способность двух

содержащихся в его молекуле циклопропильных радикалов — соседнего с нитрогруппой и удаленного от нее.

С этой целью полученный 2-нитро-1,4-дициклопропилбензол (II) вводился в реакцию с концентрированной H_2SO_4 . После соответствующей обработки из реакционной смеси был выделен только 2-нитрозо-4-циклопропилпропиофенон (V).



Строение нитрозокетона V доказано данными и.-к., у.-ф. и спектров п.м.р. В и.-к. спектре соединения V имела полоса поглощения, характерная для карбонильной группы (1683 см^{-1}), а в у.-ф. спектре — полоса поглощения, свидетельствующая о наличии нитрозогруппы, связанной с атомом углерода ($\lambda_{\max} 756\text{ м}\mu$, $E = 35$). В спектрах п.м.р. 2-нитрозо-4-циклопропилпропиофенона (снимались в CCl_4 и хлористом метиле) имелись сигналы метиленовых протонов циклопропанового кольца (мультиплет, 4H, $\delta 0,6\text{--}1,4$ м.д.), перекрывающиеся с сигналом протонов метильной группы пропионального остатка (триплет, 3H, $\delta 1,25$ м.д.), сигналы протона метиновой группы малого цикла (мультиплет, 1H, $\delta 1,67\text{--}2,27$ м.д.) и метиленовых протонов пропионильной группы (квадруплет, 2H, $\delta 2,95$ м.д.). В области ароматических протонов имелись сигналы, характерные для 1,2,4-замещенных бензолов.

Итак, для успешного проведения нитрования *n*-дициклопропилбензола требуются более мягкие условия, чем для нитрования фенилциклопропана. При этом всегда образуются продукты размыкания одного из малых циклов. Реакция с концентрированной серной кислотой показала, что в 2-нитро-1,4-дициклопропилбензоле наименьшей прочностью обладает циклопропильный радикал, соседний с нитрогруппой.

Спектры п.м.р. получены на приборе JN MH-60, в качестве внешнего стандарта использовался ГМДС. У.-ф. спектры снимали на приборе «Сагу-15», и.-к. спектры — на спектрометре ИКС-22, полный спектр V — в вазелиновом масле. Анализ методом г.ж.х. проводился на приборе «Цвет» 1-64, длина колонки 3 м, диаметр 4 мм, неподвижная фаза 5% силоксановый эластомер SE-30, на хроматоне N — AW — DMCS, газ-носитель — гелий, скорость газа 60 мл/мин, 180, 220°. *n*-Дициклопропилбензол (I) получен по описанной методике⁽³⁾. Выделение и очистка проводилась препаративной хроматографией на колонке с Al_2O_3 (петролейный эфир), т. пл. 36°. Спектр п.м.р. (м.д. δ): 0,45—1,0 (8H, мультиплет, метиленовые протоны циклопропильных радикалов); 1,5—2,0 (2H, мультиплет, метиновые протоны циклопропильных радикалов); 6,8 (4H, синглет, ароматические протоны).

Нитрование *n*-дициклопропилбензола проводили по методике, описанной в⁽⁸⁾, но при температуре -40° , добавляя углеводород в раствор $CHCl_3$ к реакционной смеси. После хроматографирования на колонке с Al_2O_3 (элюенты: 1) петролейный эфир, 2) петролейный эфир — эфир, 3 : 1), получали 2-нитро-1,4-дициклопропилбензол $C_{12}H_{13}NO_2$ (II), 1,85 г (48%), $n_D^{20} 1,5740$; 3-(*n*-циклопропилфенил)-3-ацетоксипропилнитрат $C_{14}H_{19}NO_5$ (III), 0,21 г (4,1%); 3-(*n*-циклопропилфенил)-3-оксипропилнитрат $C_{12}H_{17}NO_4$ (IV), 0,2 г (4,4%). Во всех случаях найденные элементарные составы (в %) соответствовали вычисленным значениям.

К раствору ацетилнитрата⁽⁹⁾, приготовленному из 15 мл $(CH_3CO)_2O$ и 1,7 мл HNO_3 ($d 1,5$) при -5° , добавляли раствор 2 г углеводорода I в 15 мл сухого $CHCl_3$. Перемешивали при -5° 4 часа, выливали в 150 мл H_2O и обрабатывали реакционную смесь, как описано выше. Выделяли 1,74 г нитропроизводного II (68,0%), 0,26 г нитрата диола IV (8,6%) и 0,12 г ацетоксипроизводного III (3,4%).

2-Нитрозо-4-циклопропилпропиофенон получали по методике, описанной для 2-нитрозо-4-этилпропиофенона (¹⁰). Получали 1,2 г нитрозокетона V (92,3%), т. пл. 108° (с разложением из CCl₄).

Найдено %: С 71,00; Н 6,67
C₁₂H₁₃NO₂. Вычислено %: С 70,91; Н 6,45

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. С. Шабаров, Н. А. Донская и др., Вестн. Московск. ун-в., № 5, 73 (1965). ² Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, Журн. орг. хим., 8, 2085 (1972). ³ Р. Я. Левина, П. А. Гембицкий и др., ЖОХ, 33, 365 (1963). ⁴ L. B. Young, Tetrahedron Letters, № 49, 5105 (1968). ⁵ R. J. Ouellette, D. L. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 86, 1651 (1964). ⁶ Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, О. М. Хряшевская, Журн. орг. хим., 6, 2434 (1970); Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, там же, 8, 293 (1972); Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, И. П. Степанова, Авт. свид. № 276030, Бюлл. изобр., № 23, 33 (1970). ⁷ Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, И. П. Степанова, ДАН, 189, 1028 (1969); Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов и др., ДАН, 207, 123 (1972). ⁸ Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, В. К. Потапов, ЖОХ, 29, 3233 (1959). ⁹ O. Mantsch, N. Bodor, F. Hodosan, Rev. Roum. chim., 13, 1435 (1968). ¹⁰ Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, Журн. орг. хим., 8, 2085 (1972).