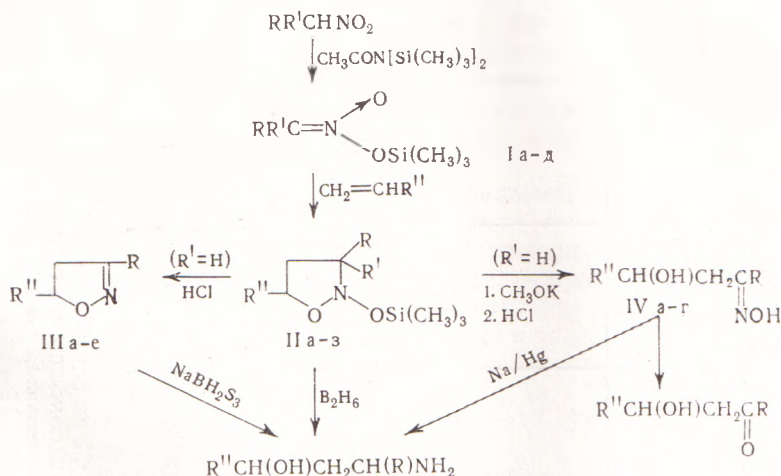


М. В. КАШУТИНА, С. Л. ИОФФЕ, В. А. ТАРТАКОВСКИЙ

**СИЛИРИРОВАНИЕ НИТРОПАРАФИНОВ.  
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИТРОПАРАФИНОВ  
В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 1 III 1974)

Успешное осуществление силилирования нитропарафинов и 1,3-циклоприсоединения силиловых эфиров нитроновых кислот к олефинам позволяет нам предложить новую схему использования нитропарафинов в системе различных труднодоступных полифункциональных соединений:



Общим методом силилирования нитропарафинов оказалась их реакция с бис-(триметилсилил)-ацетамидом \*. Выходы силиловых эфиров Ia-d близки к количественным, однако увеличение числа алкильных заместителей у углеродного атома, связанного с нитрогруппой, затрудняет реакцию. (Например, нитрометан силилируется при 20°, в то время как нитроэтан при 60°, а 2-нитропропан лишь при 100°.) \*\*

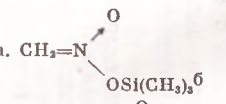
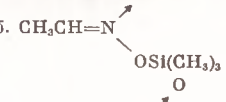
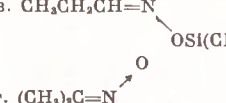
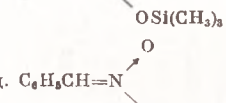
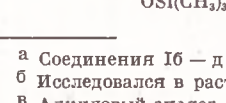
Строение продуктов Ia-d подтверждено спектральными методами (см. табл. 1) и химическими превращениями. Так, обработка эфиров соединениями HX (где X=OH, OAlk, Cl) приводит к соответствующим нитропарафинам и триметилсилильным производным (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiX. Характерной особенностью силиловых эфиров нитроновых кислот является их повышенная термическая стабильность по сравнению с алкиловыми аналогами (см. (7)). Это обстоятельство позволило ввести силиловые эфиры в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения к монозамещенным олефинам

\* Ранее сообщалось о неудачных попытках силилирования нитрометана (1, 2). Отметим также, что N,N'-дифенил-N-триметилсилилмочевина, с успехом примененная нами для силилирования функциональнозамещенных нитросоединений (3-6), с нитропарафинами не взаимодействует.

\*\* Аци-фенилнитрометан уже при 20° быстро силилируется N,N'-дифенил-N-триметилсилилмочевинной.

Таблица 1

## Физико-химические характеристики соединений Ia — д

Соединение	Т. кип., °C/мм <sup>а</sup>	У.-ф. спектр в CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> λ <sub>max</sub> нм (ε)	И.-к. спектр (C=N) в CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , см <sup>-1</sup>	Спектр п.м.р. в CCl <sub>4</sub> : хим. сдвиги, м.д. (шкала δ, эталон ГМДС)				
				Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	α-СН	β-СН	остальные протоны	примечание
Ia. 					5,50			
Iб. 	65—67/17	240(5100) <sup>в</sup>	1622	0,20	6,00	1,79		J <sub>CH—CH<sub>2</sub></sub> = 6 гц
Iв. 	67/17	240(6050) <sup>в</sup>	1617	0,22	5,87	2,17	1,05	J <sub>CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub></sub> = 6 гц
Iг. 	72—77/18	240(7000) <sup>в</sup>	1626	0,18		1,85		J <sub>CH—CH<sub>3</sub></sub> = 7,7 гц
Ид. 	85—87/0,5	280(7000) <sup>г</sup>	1590	0,18	6,69		7,05; 7,66 мульт.	

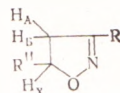
<sup>а</sup> Соединения Iб — д содержали примеси CH<sub>3</sub>CON[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>CONHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (меньше 10%).

<sup>б</sup> Исследовался в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутствии избытка CH<sub>3</sub>CON[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>CONHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

<sup>в</sup> Алкиловый аналог Ia — г N-окись 4,5-дигидро-6Н-3-метилоксазина-1,2 имеет λ<sub>max</sub> 234 нм ε = 5000 (<sup>12</sup>).

<sup>г</sup> N-Окись 4,5-дигидро-3Н-3-фэнилоксазина-1,2 имеет λ<sub>max</sub> 288 нм ε = 11600 (<sup>12</sup>).

## Свойства 3,5-дизамещенных изоксазолинов-2



Соединение	R	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Спектры п.м.р. в CCl <sub>4</sub> , хим. сдвиги, м.д. (эталон ГМДС)						
						R	R''	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>X</sub>	J <sub>AX</sub> , гц	J <sub>BX</sub> , гц
IIa	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	83	94/0,9	1,5512	6,69	6,92	2,57	3,43	5,09	8,5	10,5
IIб	H	COOCH <sub>3</sub>	91	60/0,3	1,4593	7,06	3,59	3,14		4,75	9,0	9,0
IIв		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	98	84/0,3	1,5427	1,76	7,03	2,56	3,10	5,19	8,5	10,5
IIг	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	100	72/0,45	1,4639	1,84	3,58	3,02		4,67	9,0	9,0
IIд	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	96/0,4	1,5361	1,06; 2,2	7,1	2,61	3,18	5,26	8,5	10,5
IIе	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	100	87/0,8	1,4610	1,06; 2,25	3,57	3,11		4,77	9,0	9,0

R''CN=CH<sub>2</sub> (R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> или COOCH<sub>3</sub>). При этом с выходом 85–95% получены циклоаддукты IIa–з (R=R'=H, R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (а), R''=COOCH<sub>3</sub> (б); R=R'=CH<sub>3</sub>, R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (в), R''=COOCH<sub>3</sub> (г); R=CH<sub>3</sub>, R'=H, R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (д), R''=COOCH<sub>3</sub> (е); R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=H, R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (ж), R''=COOCH<sub>3</sub> (з) \*.

Важно подчеркнуть, что силилирование и циклоприсоединение можно осуществлять в один прием без выделения соединений I.

По данным спектров п.м.р. в изоксазолидинах IIa–з заместитель R'' находится в 5-м положении цикла, т.е. реакция имеет, как и для циклоприсоединения ранее изученных силиловых эфиров, строгую структурную направленность.

Исследование химических свойств силилзамещенных изоксазолидинов II, содержащих в третьем положении цикла атом водорода, показало, что они легко взаимодействуют с электрофильными и нуклеофильными реагентами, а также с восстановителями. Так, реакция изоксазолидинов с хлористым водородом приводит к соответствующим изоксазолинам III (см. табл. 2), а при обработке метилатом калия в бензоле \*\* с последующим подкислением получены оксимы γ-кетоспиртов IVa–г (R=H, R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (а), т. пл. 99–100°; R=CH<sub>3</sub>, R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (б), т. пл. 123–124°; R=CH<sub>3</sub>, R''=COOCH<sub>3</sub> (в); R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (г), т. пл. 113–114°). Выходы продуктов IVa–г составляют от 65 до 95%.

Из соединения IVв последовательной обработкой его водным метанолом и хлористым водородом в бензоле можно выделить оксим α-окси-γ-кето-валериановой кислоты (V), т. пл. 143–145°, выход 55%.

Омыление оксимов γ-кетоспиртов IV бисульфатом натрия по известному методу (9) приводит к γ-кетоспиртам \*\*\*. Так, например, из оксима IVв получен метиловый эфир α-окси-γ-кето-валериановой кислоты, т. кип. 99°/3 мм, выход 55%.

При действии NaBH<sub>2</sub>S<sub>3</sub> по известному способу (11) можно восстановить некоторые изоксазолины III и оксимы γ-кетоспиртов IV в соответствующие γ-аминоспирты. Например, из изоксазолина IIв получен α-окси-α-фенил-γ-аминобутан (т. кип. 96–97°/1 мм, выход 78%). Этот же продукт, но с меньшим выходом (27%), выделен при восстановлении изоксазолидина IIд и изоксазолина IIв раствором диборана в ТГФ.

Боргидридные восстановители не пригодны для селективного восстановления соединений, содержащих карбоксильную и карбметоксильную

\* Эфир Id не реагирует со стиролом даже при 80°; при взаимодействии Id с метилакрилатом выделен 3-фенил-5-карбметоксиизоксазолин-2, описанный в (9).

\*\* Проведение этой реакции в метаноле по предложенной нами ранее методике (8) вызывает осмоление соединений II.

\*\*\* Из γ-кетоспиртов по известной методике (10) можно получить γ-алкиламиноспирты.

группы. Однако в этом случае можно использовать 2,5% амальгаму натрия по известному способу (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Так, кислота V восстановлена амальгамой натрия в  $\alpha$ -окси- $\gamma$ -аминовалериановую кислоту, охарактеризованную в виде солянокислой соли ее метилового эфира (т. пл. 138–142°, выход 60%).

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
22 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. F. Klebe, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 3399 (1964). <sup>2</sup> J. Maniur, W. Zamudio, J. Organomet. Chem., v. 44, 107 (1972). <sup>3</sup> С. Л. Иоффе, М. В. Кашугина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1341. <sup>4</sup> С. Л. Иоффе, М. В. Кашугина и др., Журн. орг. хим., т. 9, 896 (1973). <sup>5</sup> С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 203. <sup>6</sup> М. В. Кашугина, С. Л. Иоффе и др., ЖОХ, т. 48, 1715 (1973). <sup>7</sup> N. Kornblum, R. A. Brown, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 2681 (1964). <sup>8</sup> P. Grunanger, P. V. Frinzi, Atti accad. nazl. Lincei Rend., v. 26, 386 (1959). <sup>9</sup> S. H. Pienes, J. M. Chermarda, M. A. Kozlowski, J. Org. Chem., v. 31, 3446 (1966). <sup>10</sup> R. H. F. Manske, T. B. Johnson, J. Am. Chem. Soc., v. 51, 1906 (1929). <sup>11</sup> J. M. Lalangette, J. R. Brindle, Canad. J. Chem., v. 48, 735 (1970). <sup>12</sup> A. E. Osterberg, J. Am. Chem. Soc., v. 49, 538 (1927). <sup>13</sup> И. Е. Членов, В. И. Худак, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 579.