

УДК 547. 512; 545

## О НИТРОВАНИИ

## 1,1-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПИЛМЕТИЛБЕНЗОЛОВ

## И СИНТЕЗЕ 2-АМИНОБЕНЗИЛЦИКЛОПРОПАНОВ

Р.А. Газзаева, Б.П. Арчegov, А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, С.С. Мочалов,  
Ю.С. Шабаров

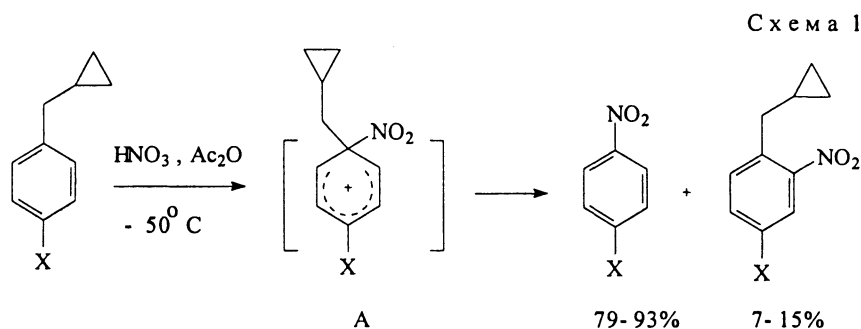
(кафедра органической химии)

Нитрование 1,1-дихлорциклопропилметилбензолов азотной кислотой в уксусном ангидриде протекает в ароматическое ядро и с сохранением циклопропилметильного фрагмента. Восстановлением нитрогруппы или нитрогруппы и дихлорциклопропанового фрагмента в образующихся 1,1-дихлор-2-(нитробензил)циклопропанах получены как хлоросодержащие, так и не содержащие атомов хлора аминокбензилциклопропаны.

При проведении работ по изучению внутримолекулярных превращений *орто*-функционально замещенных циклопропилсодержащих бензолов возникла проблема синтеза 2-нитробензилциклопропанов – исходных соединений для получения объектов кислотно-катализируемых перегруппировок. Простейшее соединение этого класса (2-нитробензилциклопропан) может быть синтезировано прямым нитрованием соответствующего углеводорода азотной кислотой в уксусном ангидриде. При этом возникает проблема разделения изомерных 2- и 4-нитробензилциклопропанов, образующихся примерно в равных количествах [1]. Попытка осуществить нитрованием в тех же условиях региоселективный синтез 2-нитрозамещенных бензилциклопропанов (*пара*-алкил- или *кара*-галогенбензилциклопропанов) не приводит к желаемому результату. Главным направлением реакций в этом случае является *ипсо*-нитрование, при этом замещению нитрогруппой подвергается пре-

имущественно циклопропилметильный фрагмент (схема 1) [2, 3].

В настоящей работе мы попытались осуществить синтез желаемых *орто*-функционально замещенных бензилциклопропанов, используя для этой цели 1,1-дихлор-2-бензилциклопропаны. При этом предполагалось, что *ипсо*-атака нитрующей частицы по положению бензольного кольца, несущему дихлорциклопропилметильный заместитель, в силу электронных и стерических факторов последнего будет значительно затруднена, *ипсо*- $\sigma$ -комплексы, отвечающие за элиминирование циклопропилсодержащего фрагмента (типа А, схема 1) не будут образовываться в значительных количествах, и в результате можно будет получить соответствующее нитроароматическое производное с сохранившимся циклопропилметильным заместителем. Это предположение основывается на данных, полученных при нитровании 4-циклопропил- и 4-(1,1-дихлорциклопропил)-анизолов [4], из которых следу-



X = t-Bu, i-Pr, Cl

Схема 2

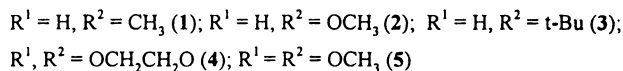
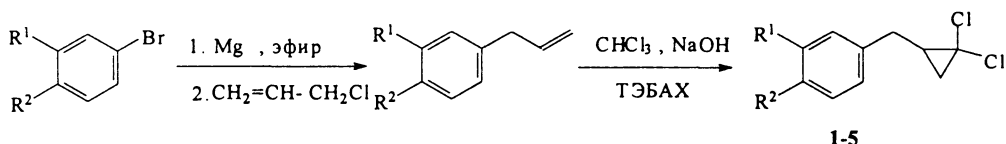
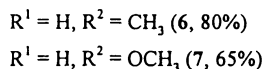
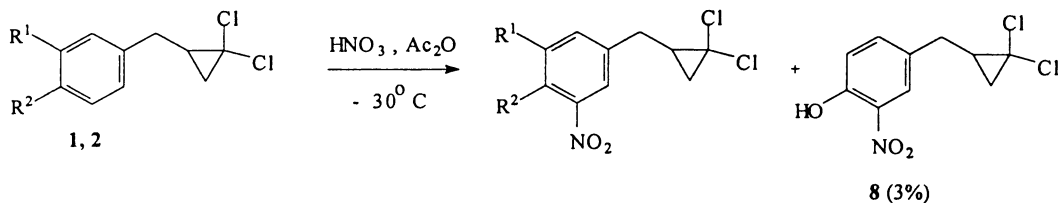


Схема 3



ет, что ипсо-атака по положению бензольного кольца, в котором расположен дихлорциклопропановый фрагмент, протекает в  $\sim 10$  раз слабее (в процентном отношении), чем по положению, несущему нехлорированный циклопропильный радикал.

В соответствии с поставленной задачей мы синтезировали ряд замещенных 1,1-дихлор-2-бензилциклопропанов (1–5) и изучили их поведение при нитровании азотной кислотой в уксусном ангидриде. Это условия, в которых нехлорированные *пара*-замещенные бензилциклопропаны превращались в основном в продукты ипсо-замещения (схема 1).

Синтез 1,1-дихлорциклопропилметиларенов (1–5) осуществляли по приведенной схеме 2.

Действительно, оказалось, что при нитровании всех 1,1-дихлорциклопропилметиларенов (1–5) в указанных условиях дихлорциклопропилметильный фрагмент сохраняется в продуктах реакции. Однако, как удалось установить, *орто*-ориентирующее влияние дихлорциклопропилметильного заместителя значительно уступает таковому для соединений, в состав которых входит нехлорированный циклопропилметильный радикал. Так, при нитровании 2-(4-метилбензил)- (1) и 2-(4-метоксибензил)- (2) -1,1-дихлорциклопропанов образуются в основном нитросоединения с нитрогруппой, расположенной в *орто*-положении к метильной (6) или метоксильной (7) группе. Только при нитровании 2-(4-

*трет*-бутилбензил)-1,1-дихлорциклопропана (3) удалось получить преобладающее количество 2-нитрозамещенного дихлорбензилциклопропана (9). Однако даже в этом случае нитрование в *орто*-положение к *трет*-бутильной группе протекает в значительной степени; при общем высоком выходе 2- и 3-нитроизомеров (9, 10) соотношение указанных соединений составляет 1,5:1,0 соответственно.

В отличие от *пара*-замещенных дихлорбензилциклопропанов (1–3) диалкоксизамещенные дихлорбензилциклопропаны (4, 5) при нитровании в принятых условиях давали практически только нитроарильные производные с нитрогруппами, расположенными в *орто*-положении к дихлорциклопропилметильному радикалу. Интересно отметить, что при нитровании 4-метоксипроизводного (2) образуется небольшое количество 2-нитро-4-(2,2-дихлорциклопропилметил)фенола (8). Поскольку доказано [5], что формирование нитрофенолов при нитровании *пара*-алкиланизолов обусловлено образованием в качестве интермедиатов ипсо- $\sigma$ -комплексов, содержащих алкильный фрагмент и нитрогруппу в геминальном узле, можно предположить, что в нашем случае образование нитрофенола (8) является следствием возникновения в процессе реакции подобных ипсо- $\sigma$ -комплексов, содержащих дихлорциклопропилметильный радикал и нитрогруппу в геминальном положении (см. ипсо- $\sigma$ -

Схема 4

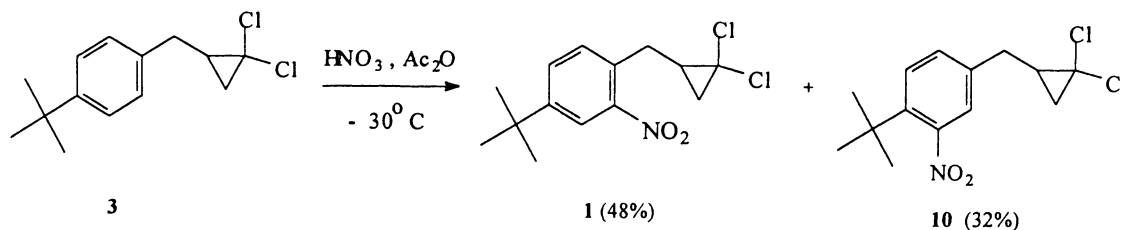
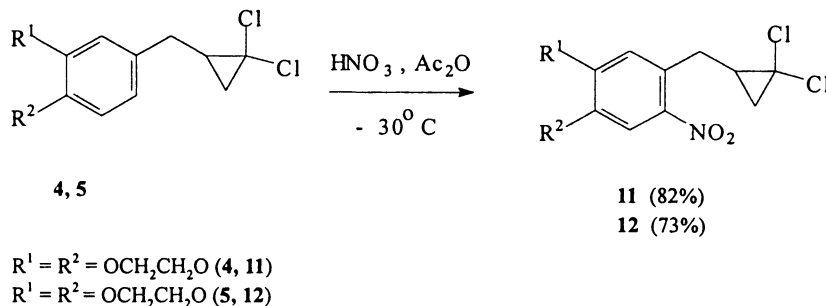


Схема 5



положении (см. ипсо-σ-комплекс А, схема 1). Отсюда следует, что ипсо-атака нитрующей частицы на атом углерода бензольного кольца, связанный с дихлорциклопропилметильной группой, может осуществляться, но степень этой атаки значительно ниже, чем у субстратов, содержащих нехлорированный циклопропилметильный радикал [2, 3].

Таким образом, нитрование 1,1-дихлорциклопропилметилзамещенных аренов может протекать с сохранением циклопропилсодержащего фрагмента. Однако синтезировать нитросоединения с нитрогруппой, расположенной в *орто*-положении к 1,1-дихлорциклопропилметильной группе, возможно только при использовании либо активированных ароматических субстратов, заместители которых ориентируют электрофил в *орто*-положение к карбоциклическому фрагменту, либо 1,1-дихлорциклопропилметилзамещенных бензолов, *пара*-положение которых занято объемными заместителями. Было показано, что полученные 2-нитрозамещенные 1,1-дихлорциклопропилметилбензолы постадийным восстановлением могут быть превращены в желаемые *орто*-аминобензилциклопропаны. При последовательном восстановлении смеси 2- и 3-нитроизомеров (9, 10) не удалось обнаружить значительных различий в способности к восстановлению указанных субстратов и продуктов их первичного восстановления

(в противном случае был бы найден эффективный способ разделения на отдельные изомеры с использованием какой-либо из стадий восстановления, однако на обеих стадиях соотношения образующихся 2- и 3-изомеров были близки соотношению исходных нитросоединений (9, 10).

Строение всех впервые синтезированных соединений подтверждено физико-химическими методами и данными элементного анализа (см. экспериментальную часть и табл. 1, 2). Полученные результаты показывают, что 1,1-дихлорциклопропилметилзамещенные арены можно использовать в синтезе *орто*-функционально замещенных бензилциклопропанов, однако возможности такого синтеза ограничены из-за слабого *орто*-ориентирующего влияния дихлорциклопропилметильного заместителя, по крайней мере в реакции нитрования соответствующих *пара*-замещенных аренов.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе "Varian BXR-400" в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  или  $\text{DMSO-D}_6$  с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры получены на масс-спектрометре "Finnigan SSQ-7000" (тип GC-MS) с использованием капиллярной колонки (30 м, жидкая фаза DB-1, газ-носитель – гелий) и программированием темпе-

Таблица 1

## Физико-химические характеристики синтезированных соединений (1–20)

Номер соединения	Брутто-формула	Найдено, % (Вычислено, %)				$T_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$ (мм.рт.ст), $n_D^{20}$ , $T_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$ (растворитель)
		C	H	N	M	
1	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$	61,21 (61,42)	5,39 (5,62)	–	(215)	138–139°C(19), 1,5332
2	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$	56,92 (57,16)	5,07 (5,23)	–	(231)	172–173°C(14), 1,5438
3	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$	65,09 (65,38)	6,88 (7,05)	–	(257)	164–166°C(14), 1,5262
4	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$	55,41 (55,62)	4,42 (4,67)	–	(259)	191–193°C(15), 1,5645
5	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$	55,84 (55,19)	5,28 (5,40)	–	(261)	192–194°C(14), 1,5526
6	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NCl}_2\text{O}_2$	50,26 (50,79)	4,11 (4,26)	5,03 (5,38)	(260)	вязкое масло, 1,5615
7	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NCl}_2\text{O}_3$	47,62 (47,84)	3,89 (4,02)	4,84 (5,07)	275, 277 (276)	вязкое масло
8	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NCl}_2\text{O}_3$	45,54 (45,83)	3,21 (3,46)	5,11 (5,34)	261, 263 (262)	вязкое масло
9	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NCl}_2\text{O}_2$	55,32 (55,64)	5,51 (5,67)	4,40 (4,63)	302 (302)	57–58°C (из этанола)
10	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NCl}_2\text{O}_2$	55,41 (55,64)	5,41 (5,67)	4,28 (4,63)	302 (302)	222–224°C(10)
11	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NCl}_2\text{O}_4$	47,18 (47,39)	3,46 (3,65)	4,31 (4,60)	(304)	81–82°C (из этанола)
12	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NCl}_2\text{O}_4$	46,93 (47,08)	4,11 (4,28)	4,22 (4,57)	305,307 (306)	52–53°C (из этанола)
13	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NCl}_2\text{O}_2$	52,19 (52,57)	4,52 (4,78)	4,88 (5,11)	274	вязкое масло
14	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NCl}_2\text{O}_2$	51,82 (52,19)	5,21 (5,47)	4,85 (5,07)	275, 277 (276)	вязкое масло
15	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	69,84 (70,22)	7,18 (7,37)	6,54 (6,82)	(205)	вязкое масло
16	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	69,21 (69,54)	8,04 (8,26)	6,32 (6,76)	207 (207)	вязкое масло
17*	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NCl}_2$	61,34 (61,77)	6,82 (7,03)	4,92 (5,15)	271–273 (272)	вязкое масло
18*	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NCl}_2$				271–273 (272)	вязкое масло
19*	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$	82,24 (82,70)	10,18 (10,41)	6,61 (6,89)	203 (203)	186–187°C(9), 1,5479
20*	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$				203 (203)	181–182°C(9), 1,5462

\* Анализ приведен для смеси изомеров.

Таблица 2

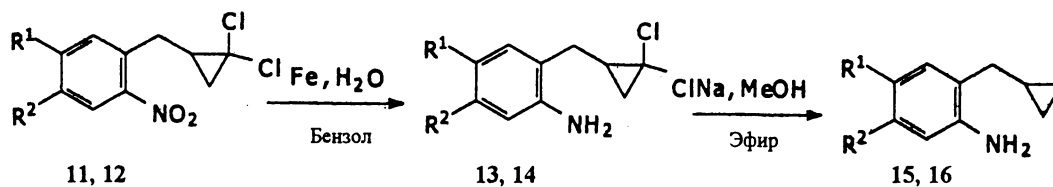
## Спектральные параметры полученных соединений (1–20)

Номер соединения	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ (растворитель), $\delta$ , м.д., J (Гц)	Масс-спектр, m/z (I отн. %)
1	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.31(1H, м), 1.70(1H, м) и 1.89(1H, м –протоны циклопропана), 2.32(3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2.76(1H, дд, $J_1=15.4$ , $J_2=5.6$ ) и 2.92(1H, дд, $J_1=15.4$ , $J_2=7.2$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 7.11(2H, д, $J_0=8.0$ ) и 7.18(2H, д, $J_0=8.0$ , ArH).	
2	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.22(1H, м), 1.64(1H, м) и 1.83(1H, м –протоны циклопропана), 2.72(3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2.76(1H, дд, $J_1=14.4$ , $J_2=7.7$ ) и 2.93(1H, дд, $J_1=14.4$ , $J_2=8.8$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.81(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 6.68(2H, д, $J_0=8.8$ ) и 7.21 (2H, д, $J_0=8.8$ , ArH).	
3	( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 0.78(1H, м), 1.15(1H, м) и 1.57(1H, м –протоны циклопропана), 1.26[9H, с, ( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{C}$ ], 2.42(1H, дд, $J_1=15.8$ , $J_2=6.8$ ) и 2.72(1H, дд, $J_1=15.8$ , $J_2=8.4$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 7.08(2H, д, $J_0=8.2$ ) и 7.28 (2H, д, $J_0=8.2$ , ArH).	
4	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.19(1H, дд, $J_1=7.2$ , $J_2=7.3$ ), 1.63(1H, дд, $J_1=7.2$ , $J_2=10.6$ ) и 1.81(1H, м –протоны циклопропана), 2.65(3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2.76(1H, дд, $J_1=14.8$ , $J_2=7.3$ ) и 2.87(1H, дд, $J_1=14.8$ , $J_2=9.9$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 4.40(4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.73(1H, дд, $J_0=8.8$ , $J_{\text{H}}=2.1$ ), 6.79 (1H, д, $J_{\text{H}}=2.1$ ) и 6.81(1H, д, $J_0=8.8$ , ArH).	
5	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.23(1H, м), 1.65(1H, м) и 1.89(1H, м –протоны циклопропана), 2.78(1H, дд, $J_1=15.2$ , $J_2=6.0$ ) и 2.95(1H, дд, $J_1=15.2$ , $J_2=7.6$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.86(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 3.91(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 6.86 (3H, м, ArH).	
6	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.26(1H, м), 1.72(1H, м) и 1.88(1H, м –протоны циклопропана), 2.61(3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2.84(1H, дд, $J_1=15.2$ , $J_2=5.0$ ) и 3.06(1H, дд, $J_1=15.2$ , $J_2=7.2$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 7.31(1H, дд, $J_0=7.8$ ), 7.43 (1H, дд, $J_0=7.8$ , $J_{\text{H}}=1.8$ ), 7.87(1H, д, $J_{\text{H}}=1.8$ , ArH).	
7	( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 0.98(1H, м), 1.42(1H, м) и 1.59(1H, м –протоны циклопропана), 2.46(1H, дд, $J_1=17.0$ , $J_2=6.6$ ) и 2.65(1H, дд, $J_1=17.0$ , $J_2=8.8$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.58(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 6.64(1H, д, $J_0=8.4$ ), 7.14(1H, дд, $J_0=8.4$ , $J_{\text{H}}=2.4$ ), 7.46 (1H, д, $J_{\text{H}}=2.4$ , ArH).	277(2.4); 275(4.5); 263(2.6); 261(4.7); 234(3.5); 179(43.9); 166(79.7); 165(77.2); 152(100); 132(11.4); 119(14.6); 106(16.7); 90(25.6); 77(18.7).
8	( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 0.68(1H, м), 1.21(1H, м) и 1.32(1H, м –протоны циклопропана), 2.08(1H, дд, $J_1=16.4$ , $J_2=6.4$ ) и 2.32(1H, дд, $J_1=16.4$ , $J_2=8.2$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.58(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 6.42(1H, д, $J_0=9.0$ ), 6.59(1H, дд, $J_0=9.0$ , $J_{\text{H}}=2.2$ , ArH), 10.5(1H, с, OH).	263(2.5); 261(4.9); 165(76.3); 152(100); 119(6.9); 117(6.4); 106(15.1); 77(8.9); 51(7.7).
9	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.31(1H, т, $J_1=7.8$ ), 1.72(1H, дд, $J_1=7.8$ , $J_2=10.1$ ) и 1.98(1H, м –протоны циклопропана), 1.39[9H, с, ( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{C}$ ], 3.16(1H, дд, $J_1=16.2$ , $J_2=7.8$ ) и 3.21(1H, дд, $J_1=16.2$ , $J_2=6.4$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 7.48(1H, д, $J_0=8.4$ ), 7.63(1H, дд, $J_0=8.4$ , $J_{\text{H}}=2.1$ ), 7.97 (1H, д, $J_{\text{H}}=2.1$ , ArH).	302(2.2); 286(4.9); 266(8.9); 236(2.9); 188(100); 177(45.5); 162(22.8); 128(30.2); 117(24.7); 115(36.6); 91(42.6); 77(25.2); 57(97.1).
10	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.25(1H, м), 1.71(1H) и 1.86(1H, м –протоны циклопропана), 1.41[9H, с, ( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{C}$ ], 2.85(1H, дд, $J_1=15.2$ , $J_2=6.8$ ) и 2.98(1H, дд, $J_1=15.2$ , $J_2=8.2$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 7.24(1H, д, $J_{\text{H}}=2.2$ ), 7.41(1H, дд, $J_0=8.8$ , $J_{\text{H}}=2.2$ ), 7.54 (1H, д, $J_0=8.8$ , ArH).	302(11.4); 288(9.1); 286(13.5); 262(4.4); 260(6.4); 247(6.4); 245(7.3); 209(7.2); 192(100); 190(84.1); 145(25.2); 128(42.6); 117(32.3); 115(46.4); 91(29.7); 77(12.9); 57(99.1).
11	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.21(1H, дд, $J_1=7.3$ , $J_2=7.1$ ), 1.63(1H, дд, $J_1=10.5$ , $J_2=7.1$ ) и 1.95(1H, м –протоны циклопропана), 3.14(1H, дд, $J_1=14.6$ , $J_2=7.2$ ) и 3.24(1H, дд, $J_1=14.6$ , $J_2=8.3$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 4.29(2H, м) и 4.38(2H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.97(1H, с, $\text{H}^{\delta}\text{Ar}$ ), 7.68(1H, с, $\text{H}^{\beta}\text{Ar}$ ).	

Продолжение табл. 2

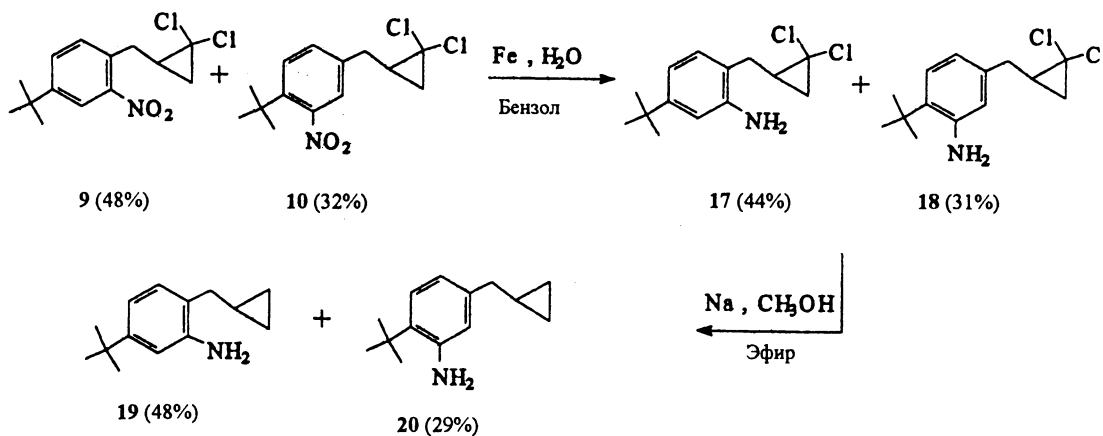
Номер соединения	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ (растворитель), $\delta$ , м.д., J (Гц)	Масс-спектр, m/z (I отн. %)
12	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.33(1H, т), 1.74(1H, дд, $J_1=14.2$ , $J_2=3.4$ ) и 1.97(1H, м – протоны циклопропана), 3.11(1H, дд, $J_1=18.6$ , $J_2=6.8$ ) и 3.14(1H, дд, $J_1=18.6$ , $J_2=5.4$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.97(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 4.05(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 7.04(1H, с, $\text{H}^{\text{b}}\text{Ar}$ ), 7.68(1H, с, $\text{H}^{\text{a}}\text{Ar}$ ).	307(10.1), 305(16.7), 272(8.2), 270(17.1), 240(18.9), 223(8.8), 206(17.7), 192(53.8), 180(100), 166(97.5), 150(43.1), 138(34.3), 136(34.3), 121(16.4), 109(20.2), 92(18.4), 77(35.7).
13	( $\text{DMSO } D_6$ ) 1.35(1H, дд, $J_1=8.2$ , $J_2=7.3$ ), 1.73(1H, дд, $J_1=11.4$ , $J_2=8.2$ ) и 1.95(1H, м – протоны циклопропана), 2.57(2H, д, $J=7.4$ -бензильная), 4.12(4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.57(2H, уш.с., $\text{NH}_2$ ), 6.21(1H, с, $\text{H}^{\text{a}}\text{Ar}$ ), 6.57(1H, с, $\text{H}^{\text{b}}\text{Ar}$ ).	
14	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.25(1H, дд, $J_1=8.3$ , $J_2=7.4$ ), 1.71(1H, дд, $J_1=11.6$ , $J_2=8.3$ ) и 1.92(1H, м – протоны циклопропана), 2.69(2H, м, $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.34(2H, уш.с., $\text{NH}_2$ ), 3.82(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 3.85(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 6.33(1H, с, $\text{H}^{\text{a}}\text{Ar}$ ), 6.79(1H, с, $\text{H}^{\text{b}}\text{Ar}$ ).	277(57.7), 275(86.9), 262(58.5), 260(95.1), 234(6.9), 232(7.3), 204(21.9), 178(21.5), 166(100), 164(35.7), 136(13.9), 122(42.3), 109(15.4), 77(10.1).
15	( $\text{CDCl}_3$ ) 0.18(2H, м), 0.58(2H, м) и 0.99(1H, м – протоны циклопропана), 2.36(2H, м, $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.27(2H, уш.с., $\text{NH}_2$ ), 4.19(4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.21(1H, с, $\text{H}^{\text{a}}\text{Ar}$ ), 6.72(1H, с, $\text{H}^{\text{b}}\text{Ar}$ ).	
16	( $\text{CDCl}_3$ ) 0.17(2H, м), 0.55(2H, м) и 0.98(1H, м – протоны циклопропана), 2.41(2H, м, $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.35(2H, уш.с., $\text{NH}_2$ ), 3.80(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 3.81(3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 6.29(1H, с, $\text{H}^{\text{a}}\text{Ar}$ ), 6.77(1H, с, $\text{H}^{\text{b}}\text{Ar}$ ).	207(100), 192(69.1), 176(11.4), 164(30.1), 162(21.9), 147(7.3), 134(12.2), 122(21.1), 117(8.1), 104(5.7), 91(70.5), 93(6.5), 77(6.9).
17	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.22(1H, дд, $J_1=7.4$ , $J_2=6.9$ ), 1.75(1H, дд, $J_1=10.8$ , $J_2=7.4$ ) и 1.97(1H, м – протоны циклопропана), 1.38(9H, с, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 2.63(1H, дд, $J_1=16.4$ , $J_2=6.6$ ) и 2.83(1H, дд, $J_1=6.4$ , $J_2=7.0$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.65(2H, уш.с., $\text{NH}_2$ ), 6.80(1H, д, $J_{\text{H}}=2.0$ , $\text{H}^{\text{a}}\text{Ar}$ ), 6.89(1H, дд, $J_{\text{H}}=8.2$ , $J_{\text{H}}=2.0$ , $\text{H}^{\text{a}}\text{Ar}$ ), 7.17(1H, д, $J_{\text{H}}=8.2$ , $\text{H}^{\text{b}}\text{Ar}$ ).	
18	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.26(1H, дд, $J_1=7.4$ , $J_2=6.4$ ), 1.72(1H, дд, $J_1=10.6$ , $J_2=7.4$ ) и 1.92(1H, м – протоны циклопропана), 1.49(9H, с, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 2.71(1H, дд, $J_1=14.8$ , $J_2=6.4$ ) и 2.93(1H, дд, $J_1=14.8$ , $J_2=7.4$ , $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.82(2H, уш.с., $\text{NH}_2$ ), 6.63(1H, д, $J_{\text{H}}=1.8$ , $\text{H}^{\text{a}}\text{Ar}$ ), 6.72(1H, дд, $J_{\text{H}}=7.8$ , $J_{\text{H}}=1.8$ , $\text{H}^{\text{b}}\text{Ar}$ ), 7.23(1H, д, $J_{\text{H}}=7.8$ , $\text{H}^{\text{c}}\text{Ar}$ ).	273(12.6), 271(13.5), 258(11.6), 256(21.7), 236(3.8), 180(6.7), 162(5.3), 147(30.4), 132(57.4), 109(100), 91(70.5), 77(82.6), 57(59.9), 41(34.8).
19	( $\text{CDCl}_3$ ) 0.24(2H, м), 0.62(2H, м) и 1.06(1H, м – протоны циклопропана), 1.32(9H, с, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 2.46(2H, м, $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.74(2H, уш.с., $\text{NH}_2$ ), 6.72(1H, д, $J_{\text{H}}=2.0$ , $\text{H}^{\text{a}}\text{Ar}$ ), 6.79(1H, дд, $J_{\text{H}}=8.0$ , $J_{\text{H}}=2.0$ , $\text{H}^{\text{b}}\text{Ar}$ ), 7.18(1H, д, $J_{\text{H}}=8.0$ , $\text{H}^{\text{c}}\text{Ar}$ ).	203(14.3), 188(18.7), 162(19.2), 146(43.3), 132(54.7), 118(74.4), 91(44.8), 77(66.9), 57(100), 41(95.1).
20	( $\text{CDCl}_3$ ) 0.25(2H, м), 0.57(2H, м) и 1.01(1H, м – протоны циклопропана), 1.47(9H, с, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 2.48(2H, м, $\text{CH}_2$ -бензильная), 3.68(2H, уш.с., $\text{NH}_2$ ), 6.57(1H, д, $J_{\text{H}}=2.0$ , $\text{H}^{\text{a}}\text{Ar}$ ), 6.66(1H, дд, $J_{\text{H}}=8.0$ , $J_{\text{H}}=2.0$ , $\text{H}^{\text{b}}\text{Ar}$ ), 7.15(1H, д, $J_{\text{H}}=8.0$ , $\text{H}^{\text{c}}\text{Ar}$ ).	

Схема 6



$R^1 = R^2 = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  (11, 13, 15);  
 $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$  (12, 14, 16)

Схема 7



ратуры от 50 до 300°C (10 град/мин). Энергия ионизации 70 эВ. Preparативное разделение реакционных смесей проводили как на пластинках, так и на колонках с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II ст. активности по Брокману) и с силикагелем (40/100), используя в качестве элюентов смеси эфира, хлороформа и петролейного эфира (40–70°C) в различных соотношениях. Физико-химические характеристики полученных веществ приведены в табл. 1, 2.

**Общая методика получения 1,1-дихлорциклопропилметиларенов (А)**

К раствору 0,1 моль соответствующего аллилбензола и 0,5 г ТЭБАХ в 70 мл  $\text{CHCl}_3$  при интенсивном перемешивании постепенно добавляли 60 мл 50%-го раствора  $\text{NaOH}$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч и выливали в  $\text{H}_2\text{O}$  (200 мл), органический слой отделяли, водный экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (2×30 мл), объединенные растворы промывали 2 н.  $\text{HCl}$  и водой, а затем сушили над  $\text{MgSO}_4$ . Отогнав 2/3 растворителя, пропускали смесь через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II ст. активности), элюент упаривали, а остаток перегоняли в вакууме.

**2-(4-Метилбензил)-1,1-дихлорциклопропан (1)** получали по методике (А) из 13,2 г (0,1 моль) 4-метилаллилбензола, выход 15,9 г (74%).

**2-(4-Метоксибензил)-1,1-дихлорциклопропан (2)** синтезировали аналогично из 14,8 г (0,1 моль) 4-метоксиаллилбензола, выход 15,7 г (68%).

**2-(4-трет-Бутилбензил)-1,1-дихлорциклопропан (3)** получали подобным образом из 17,4 г (0,1 моль) 4-трет-бутилаллилбензола, выход 18,2 г (71%).

**2-(3,4-Этилендиоксибензил)-1,1-дихлорциклопропан (4)** получали, как описано в (А) из 17,6 г (0,1 моль) 6-аллил-1,4-бензодиоксана, выход 16,1 г (62%).

**2-(3,4-Диметоксибензил)-1,1-дихлорциклопропан (5)** синтезировали аналогично из 17,8 г (0,1 моль) 3,4-диметоксиаллилбензола, выход 17,7 г (68%).

**Общая методика нитрования 1,1-дихлорциклопропилметиларенов (Б)**

К 35 мл  $\text{As}_2\text{O}_3$  при  $-50^\circ\text{C}$  добавляли 5,1 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,5$ ) и раствор 0,04 моль соответствующего дихлорида в 10 мл  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Реакционную смесь перемешивали 1 ч при  $(-45)$ – $(-35)^\circ\text{C}$ , выливали в воду (150 мл), продукты реакции экстрагировали

эфиром, эфирный раствор промывали водой, содой, снова водой и сушили  $MgSO_4$ . Упарив растворитель, целевые продукты выделяли перегонкой или хроматографически.

По методике (Б) из 8,6 г дихлорида (1) после перегонки продукта реакции получали 8,1 г (78%) 2-(4-метил-3-нитробензил)-1,1-дихлорциклопропана (6). Аналогичным образом из 4,6 г (0,02 моль) метоксидихлорида (2), разделением реакционной смеси на пластинках с  $Al_2O_3$  с незакрепленным слоем (элюент – эфир:петролейный эфир (1:3), 40–70°C) получали 3,6 г (65%) 2-(4-метокси-3-нитробензил)-1,1-дихлорциклопропана (7) и 0,15 г (3%) 2-(3-нитро-4-оксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (8).

По методике (Б) из 10,3 г (0,04 моль) 4-трет-бутилбензилдихлорциклопропана (3) после перегонки в вакууме получали 12 г смеси 2-нитро- и 3-нитро-4-трет-бутилбензилдихлорциклопропанов (9 и 10) в соотношении 1,5:1,0 соответственно. Препаративным разделением 1 г смеси изомеров 9 и 10 на пластинках с  $Al_2O_3$  (элюент – эфир:петролейный эфир (1:7) 40–70°C), выделяли 0,59 г изомера (9) и 0,39 г нитроизомера (10).

Аналогичным образом нитрованием 10,3 г (0,04 моль) 2-(3,4-этилендиоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (4) получали 9,9 г (82%) 2-(2-нитро-4,5-этилендиоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (11), а 10,4 г (0,04 моля) 2-(3,4-диметоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (5) – 8,9 г (73%) 2-(2-нитро-4,5-диметоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (12).

#### Общая методика восстановления нитрогруппы в соединениях 9–12 (В)

К раствору 0,03 моль соответствующего 2-нитробензил-1,1-дихлорциклопропана (9–12) в 220 мл бензола, нагретого до 75°C, добавляют 50 г восстановленного Fe, перемешивают реакционную смесь при указанной температуре 30 мин и порциями в течение 2 ч вводят 21 мл  $H_2O$ . Реакционную массу перемешивают еще 1 ч при 80°C и декантируют горячий бензольный раствор. Растворитель упаривают и выделяют хроматографированием целевые 2-аминобензил-1,1-дихлорциклопропаны.

По приведенной методике (В) из 9,1 г (0,03 моль) 2-(2-нитро-4,5-этилендиоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (11), после хроматографирования реакционной смеси на колонке с  $Al_2O_3$  (элюент – эфир:петролей-

ный эфир (1:3) 40–70°C) получали 7,1 г (87%) 2-(2-амино-4,5-этилендиоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (13), а из 6,1 г (0,02 моль) 2-(2-нитро-4,5-диметоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (12) аналогичным образом получали 4,3 г (78%) 2-(2-амино-4,5-диметоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (14).

По стандартной методике (В) из 9,1 г (0,03 моль) смеси 2- и 3-нитро-4-трет-бутилбензилдихлорциклопропанов 9 и 10 (в соотношении 1,5:1,0) после удаления бензола и пропускания реакционной смеси через слой  $Al_2O_3$  (элюент – эфир:хлороформ:петролейный эфир (1:1:8) 40–70°C) получают 7,1 г (86%) смеси 2-(2-) и 2-(3-амино-4-трет-бутилбензил)-1,1-дихлорциклопропанов (17, 18) в соотношении 1,4:1,0 (по данным ЯМР  $^1H$  смеси продуктов). Разделением 1 г смеси на пластинках с незакрепленным слоем  $Al_2O_3$  получают 0,52 г амина 17 и 0,37 г амина 18.

#### Общая методика восстановления аминобензилдихлорциклопропанов (Г)

К суспензии 3,7 г (0,16 г-ат) мелкодисперсного Na в 60 мл абс. эфира при перемешивании в течение 1 ч добавляют раствор 0,02 моль соответствующего аминобензилдихлорциклопропана (13, 14 или 17, 18) в 7,5 мл метанола и 7 мл абс. эфира. В реакционную смесь добавляют еще 2,5 мл метанола и перемешивают в течение 3 ч. В образовавшуюся творожистую массу постепенно добавляют сначала водный эфир, а затем воду до образования двух прозрачных слоев. Эфирный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром, объединенные эфирные растворы промывают водой до нейтральной реакции и сушат  $MgSO_4$ . Упарив растворитель, продукты восстановления выделяют перегонкой или хроматографированием.

По приведенной выше методике (Г) из 5,5 г (0,02 моль) 2-(2-амино-4,5-этилендиоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (13) после хроматографирования на колонке с  $Al_2O_3$  (элюент – эфир:хлороформ:петролейный эфир (1:1:3) 40–70°) получали 3,45 г (84%) 2-амино-4,5-этилендиоксибензилциклопропана (15). Аналогичным образом из 5,5 г (0,02 моль) 2-(2-амино-4,5-диметоксибензил)-1,1-дихлорциклопропана (14) получали 3,3 г (79%) 2-амино-4,5-диметоксибензилциклопропана (16).

По стандартной методике (Г) из 8,2 г (0,03 моль) смеси 2-амино- и 3-амино-4-трет-бутилбензилдихлорциклопропанов (17 и 18 в соотношении 1,4:1,0 соот-



ветственно) после перегонки в вакууме получали 4,8 г (78,5%) смеси 2-амино- и 3-амино-4-*трет*-бутилбензилциклопропанов (**19** и **20**) в соотношении 1,6:1,0 соответственно (по данным спектра ЯМР  $^1\text{H}$  смеси изомеров). Разделением 2 г смеси аминов **19** и **20** на

пластинках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с незакрепленным слоем в системе эфир-хлороформ-петролейный эфир (40–70°C) в соотношении 1:1:3 соответственно получали 1,15 г 2-амино-4-*трет*-бутилбензилциклопропана (**19**) и 0,72 г 3-амино-4-*трет*-бутилбензилциклопропана (**20**).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Ведущие научные школы” НШ-2051.2003.3

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотов А.Н., Трофимова Е.В., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С. // ЖОрХ. 1988. **24**. № 7. С. 1413.
2. Мочалов С.С., Федотов А.Н., Газзаева Р.А., Арчегов Б.П., Трофимова Е.В., Зефилов Н.С. // ЖОрХ. 2001. **37**. № 6. С. 935.
3. Мочалов С.С., Газзаева Р.А., Федотов А.Н., Арчегов Б.П., Трофимова Е.В., Шабаров Ю.С., Зефилов Н.С. // ЖОрХ. 2005. **41**. № 3. С. 415.
4. Мочалов С.С., Карпова В.В., Шабаров Ю.С. // ЖОрХ. 1980. **16**. № 3. С. 571.
5. Карпова В.В., Мочалов С.С., Шабаров Ю.С. // ЖОрХ. 1982. **18**. № 2. С. 310.

Поступила в редакцию 20.06.05

## ON NITRATION OF 1,1-DICHLOROCYCLOPROPYLMETHYLBENZENES AND SYNTHESIS OF 2-AMINOBENZYL CYCLOPROPANES

R.A. Gazzaeva, B.P. Archegov, A.N. Fedotov, E.V. Trofimova, S.S. Mochalov,  
Yu.S. Schabarov

(Division of Organic Chemistry)

The nitration of 1,1-dichlorocyclopropylmethylbenzenes by nitric acid in acetic anhydride proceeds into aromatic nucleus with conservation of the cyclopropylmethyl moiety. By the reduction either the nitro group or the nitro group and the dichlorocyclopropane moiety into the 1,1-dichloro-2-(nitrobenzyl)cyclopropanes both chlorosubstituted and unsubstituted aminobenzylcyclopropanes can be synthesized.