

2-Ациламинофенилциклопропаны в реакции циклизации под действием нитрирующего реагента

¹Каджаева А. З., ²Хасанов М. И., ²Мочалов С. С.

аспирант

¹Северо-Осетинский Государственный Университет им. К. Л. Хетагурова, Химико-биологический факультет, Владикавказ, Россия

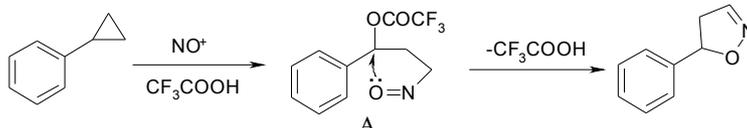
²Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

kadzh@mail.ru

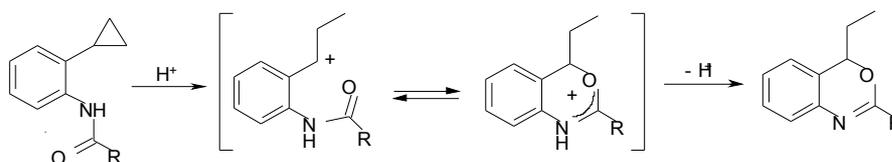
В последнее время циклопропановый фрагмент, входящий в состав органической молекулы, часто используется в синтезе для встраивания трехуглеродной цепочки либо отдельных ее атомов в целевой карбо- или гетероцикл.

Например, под действием нитрирующих реагентов, арилциклопропаны превращаются в арилзамещенные изоксазины, а 2-ациламинофенилциклопропаны под действием протонных кислот перегруппировываются в 2-замещенные-4-этил-4Н-3,1-бензоксазины.

В первом случае формирование гетероциклического фрагмента осуществляется путем внутримолекулярной циклизации с участием нуклеофильного фрагмента, появившегося в молекуле на стадии присоединения к циклопропановому кольцу (А).



Во втором случае нуклеофильный реагент уже присутствует в молекуле и нужен лишь инициатор раскрытия циклопропана.

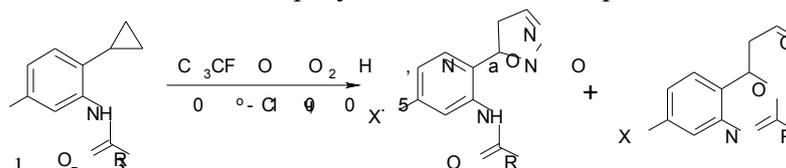


При этом было отмечено, что в ациламинофенилциклопропанах *орто*-заместитель оказывает нуклеофильное содействие размыканию трехуглеродного цикла.

Мы попытались выяснить, будет ли региоселективно превращение соответствующих арилциклопропанов, если им предоставить возможность реагировать по обоим направлениям.

С этой целью мы синтезировали три *орто*-ациламинозамещенных арилциклопропана и изучили их поведение в условиях нитрирования азотистой кислотой, образующейся *in situ*.

Оказалось, что для изученных нами модельных соединений, реакция протекает с преимущественным образованием изоксазолинов: альтернативные продукты циклизации – соответствующие бензоксазины образуются лишь в минорных количествах.



X = H, R = Ph
X = Br, R = CH₃OC₆H₄
X = Br, R = *n*-FC₆H₄

4 (82%)
5 (65%)
6 (85%)

4a (7%)
5a (21%)
6a (10%)

Таким образом, найденная реакция дает возможность синтезировать изоксазолины, несущие в положении 5 функционально замещенные арильные фрагменты, несомненно представляющие синтетический интерес.