

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРИЛЦИКЛОПРОПАНОВ С ЭТИЛСУЛЬФАТОМ НИТРОЗОНИЯ И ТЕТРАФТОРБОРАТОМ НИТРОЗОНИЯ

© 2020 г. А. Ю. Гаврилова*, О. Б. Бондаренко, В. Н. Тиханушкина,
Т. А. Солодовникова, Н. В. Зык

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы 1, стр. 3
*e-mail: augava@gmail.com

Поступила в редакцию 25 декабря 2019 г.

После доработки 12 февраля 2020 г.

Принята к публикации 19 февраля 2020 г.

Изучено взаимодействие диарил-, арил- и алкил-арилциклопропанов с этилнитритом в присутствии сульфотриоксида и диоксансульфотриоксида, а также взаимодействие 1-алкил-2-арилциклопропанов с NOBF_4 . Найдено, что атака катиона нитрозония, сопровождающаяся образованием бензильного карбокатиона, приводит к образованию изоксазолинов. Введение в циклопропановое кольцо объемных алкильных заместителей меняет региоселективность нитрозирования, увеличивая долю атаки электрофильной частицы по бензильному положению и приводя к конкурентному образованию алкильного карбокатиона. В зависимости от строения алкильного заместителя образуются как продукты внутримолекулярной гетероциклизации, сопровождающейся скелетными перегруппировками, так и продукты с участием внешнего нуклеофила.

Ключевые слова: арилциклопропан, нитрозирование, алкилнитрит, тетрафторборат нитрозония, изоксазолин, региоселективность, скелетные перегруппировки.

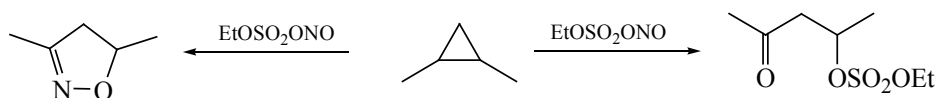
DOI: 10.31857/S0514749220050055

Взаимодействие алкенов с нитрозирующими реагентами открывает путь к синтезу широкого спектра продуктов: нитрозо- и нитросоединений, оксимов, кетонов, аминов [1]. Удобным нитрозирующим реагентом является этилсульфат нитрозония (EtOSO_2ONO), имеющий ионную структуру и получающийся *in situ* взаимодействием этилнитрита и сульфотриоксида и позволяющий синтезировать кетосульфаты с высокими выходами [2]. В реакциях с циклопропанами этот реагент не изучался, хотя в результате этого взаимодействия можно ожидать образования как изоксазолинов (направление, характерное для нитрозиования циклопропанов [3–11]), так и 1,3-кетосульфатов

(при использовании двукратного избытка реагента) [2] (схема 1).

Целью данной работы было изучение поведения этилсульфата нитрозония в реакциях с циклопропанами и сравнение его реакционной способности с тетрафторборатом нитрозония. Найдено, что при нитрозировании 1,2-диарилциклопропанов **1a–d** и 1-метил-1-фенилциклопропана **3** этилнитритом в присутствии как свободного серного ангидрида, так и диоксансульфотриоксида, применяемого в качестве мягкого источника сульфотриоксида, независимо от соотношения реагент – циклопропан образуются исключительно изоксазолины **2, 4** с высокими выходами (схема 2), что

Схема 1.



согласуется с полученными ранее результатами для NOBF₄ [3].

Нитрозирование фенилциклопропана тетрафторборатом нитрозония приводит только к изоксазолину **6a**. При взаимодействии моноарилциклопропанов **5a, b** с этилнитритом в присутствии серного ангидрида наряду с изоксазолинами **6a, b** в незначительных количествах образуются альдегиды **7a, b** (схема 3).

Мы предполагаем, что образование альдегидов – это результат раскрытия изоксазолина под действием выделяющейся в ходе реакции этилсерной кислоты. При использовании системы этилнитрит–диоксансульфотриоксид, выход альдегидов сводится к следовым количествам, что является результатом связывания протона диоксаном.

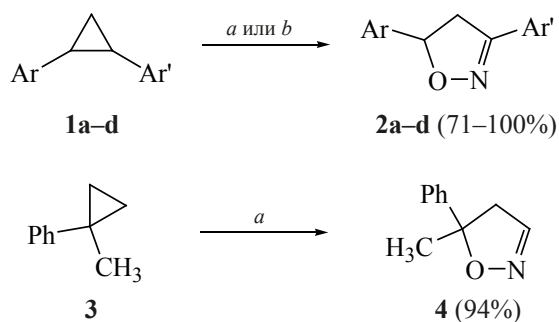
Для того, чтобы проверить данное предположение, мы обработали концентрированной серной кислотой реакционные смеси, полученные при проведении нитрозирования циклопропанов **5a, b**. В случае метокси-производного в исходной реакционной смеси изоксазолин **6b**–альдегид **7b** содержание альдегида составляло 9%, а после обработки H₂SO₄ оно составило 67%. Изменения фенилпроизводных не были столь существенными: содержание альдегида в смеси изоксазолин **6a**–альдегид **7a** до реакции составляло 9%, а

после 17%. Таким образом, обработка реакционной смеси насыщенным раствором гидрокарбоната натрия при пониженных температурах должна способствовать повышению выхода соединений **6a, b**. Действительно, оптимальными условиями проведения реакции моноарилциклопропанов с этилнитритом в присутствии SO₃ являются: во-первых, эквимольное соотношение реагентов, во-вторых, гидролиз реакционной смеси необходимо проводить при температуре не выше –10°C. Несоблюдение второго условия приводит к образованию сложной смеси продуктов и значительному осмолению реакционной смеси.

Следующим этапом нашего исследования было изучение синтетических возможностей нитрозирования 1-алкил-2-арилциклопропанов. В этих субстратах возможна реализация трех путей атаки циклопропанового кольца: размыкание более реакционноспособной 1–2-связи (пути **A** и **B**), и 2–3-связи (путь **C**) (схема 4). Пути **A** и **C** более выгодны с точки зрения электронных факторов, так как приводят к образованию бензильного карбокатиона, который, как следует из результатов, полученных для диарил- и моноарилциклопропанов, стабилизируется за счет нуклеофильного участия кислорода нитрозо-группы.

Действительно, в случае 1-метил-2-фенилциклопропана **8** преимущественно образуется изок-

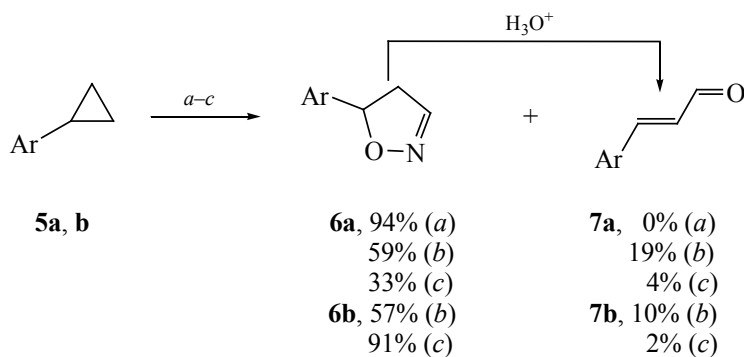
Схема 2.



Ar = Ar' = 4-MeOC₆H₄ (**a**), Ph (**b**), 4-FC₆H₄ (**c**), Ar = 4-MeOC₆H₄, Ar' = Ph (**d**).

Реагенты и условия: *a*, EtONO (2 экв), SO₃ (1 экв), CH₂Cl₂, –55÷20°C, 2 ч; *b*, EtONO (2 экв), dioxane·SO₃ (1 экв), CH₂Cl₂, –55÷20°C, 2 ч.

Схема 3.



Ar = Ph (a), 4-MeOC₆H₄ (b).

Реагенты и условия: a, NOBF₄ (1 экв), CH₃NO₂, 20°C; b, EtONO (2 экв), SO₃ (1 экв), CH₂Cl₂, -55±20°C, 2 ч; c, EtONO (2 экв), dioxane·SO₃ (1 экв), CH₂Cl₂, -55±0°C, 2 ч.

сазолин **9** и в меньших количествах изоксазолин **10**. Тем не менее, в ряде случаев в небольшом количестве был выделен изоксазолин **11** (схема 5). Надо отметить, что продуктов с участием внешнего нуклеофила не было зафиксировано ни в реакции с этилсульфатом нитрозония, ни в реакции с тетрафторборатом нитрозония в ацетонитриле.

Принципиально иная региоселективность реакции проявляется при использовании в качестве субстратов 1-арил-2-циклогексилциклопропанов **12a, b**. В реакции циклопропана **12a** с тетрафторборатом нитрозония в нитрометане изоксазолина **15a** выделено в два раза больше, чем суммарно изоксазолинов **13a** и **14a** (схема 6). Взаимодействие циклопропанов **12a, b** с этилнитритом в присутствии серного ангидрида (или диоксан-сульфотриоксида) приводит к преимущественному образованию кетонов **16b, c** и нитриминов **17b, c**. Взаимодействие же циклопропана **12a** с тетрафторборатом нитрозония в ацетонитриле

приводит к кетону **18** с участием растворителя в качестве внешнего нуклеофила. Образование кетогруппы в соединениях **16, 18** и нитриминов **17** является результатом повторного нитрозирования первоначально образующегося оксима [12–17].

Таким образом, в данном случае доминирует атака нитрозоний-катиона по бензильному положению и реакция протекает преимущественно по пути В (схема 4). Изменение региоселективности нитрозирования вызвано, очевидно, стерическими факторами. В условиях *b, c* и *d* (схема 6) образующийся в ходе реакции вторичный карбокатион стабилизируется не за счет внутримолекулярной гетероциклизации, а за счет атаки внешнего нуклеофила (этилсульфат-аниона или ацетонитрила).

Исходя из полученных результатов, мы предположили, что раскрытие стерически затрудненных циклопропанов **19, 20** (схема 7) также будет про-

Схема 4.

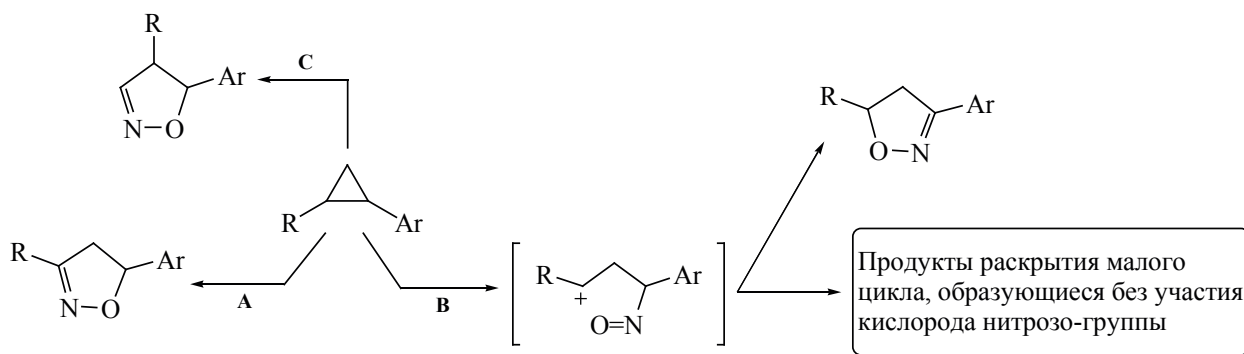
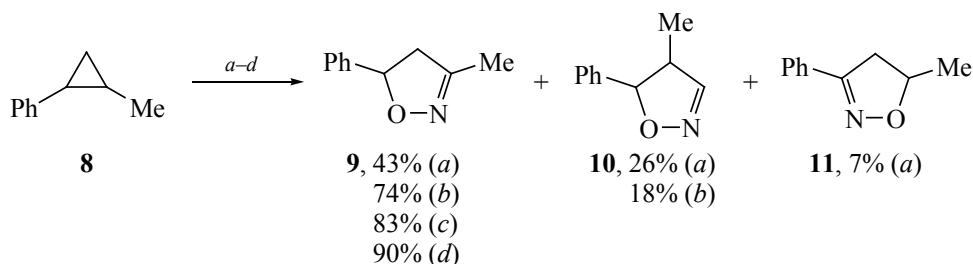


Схема 5.

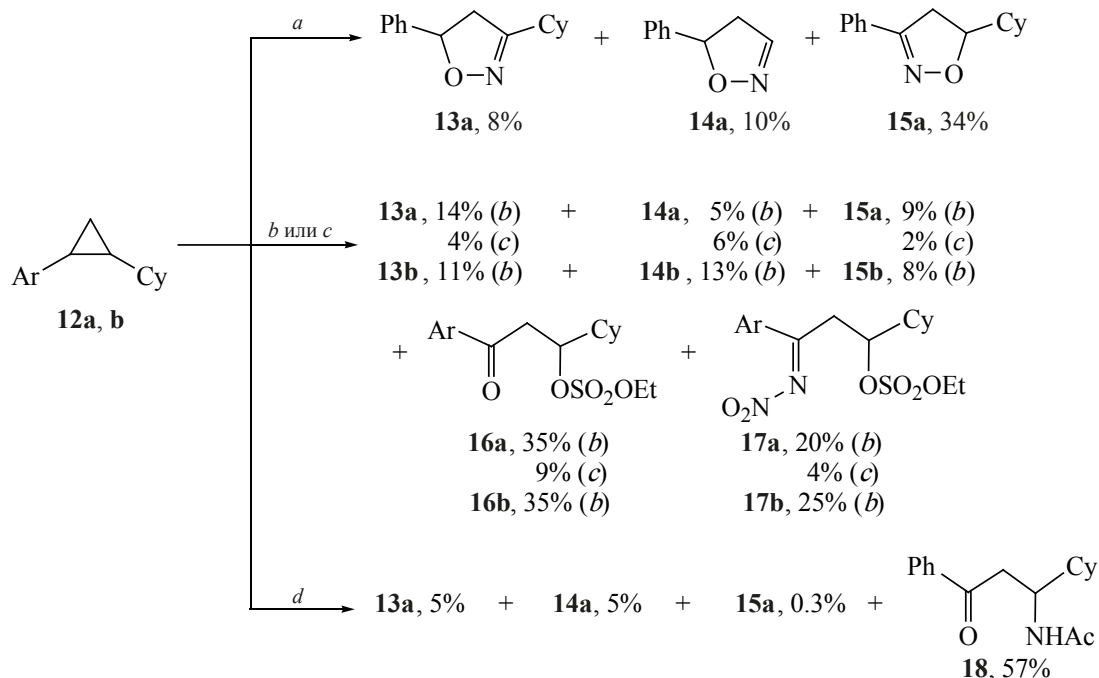


Реагенты и условия: *a*, NOBF_4 (1 экв), CH_3NO_2 , 20°C ; *b*, EtONO (3 экв), SO_3 (2 экв), CH_2Cl_2 , $-55 \div -20^\circ\text{C}$, 2 ч; *c*, EtONO (3 экв), $\text{dioxane} \cdot \text{SO}_3$ (2 экв), CH_2Cl_2 , $-55 \div 0^\circ\text{C}$, 2 ч; *d*, NOBF_4 (2 экв), CH_3CN , $0-20^\circ\text{C}$.

ходить с преимущественной атакой электрофильной частицы по бензильному положению (путь **B**, схема 4). Действительно, доля атаки нитрозо-ний-катиона по бензильному положению высока для 1-изопропил-2-фенилциклопропана **19** (по сумме продуктов **23–30**) и становится основной для 1-третбутил-2-фенилциклопропана **20** (продукты **32–36**) (схема 7). Однако изоксазолин **23** и продукты участия внешнего нуклеофила **28–**

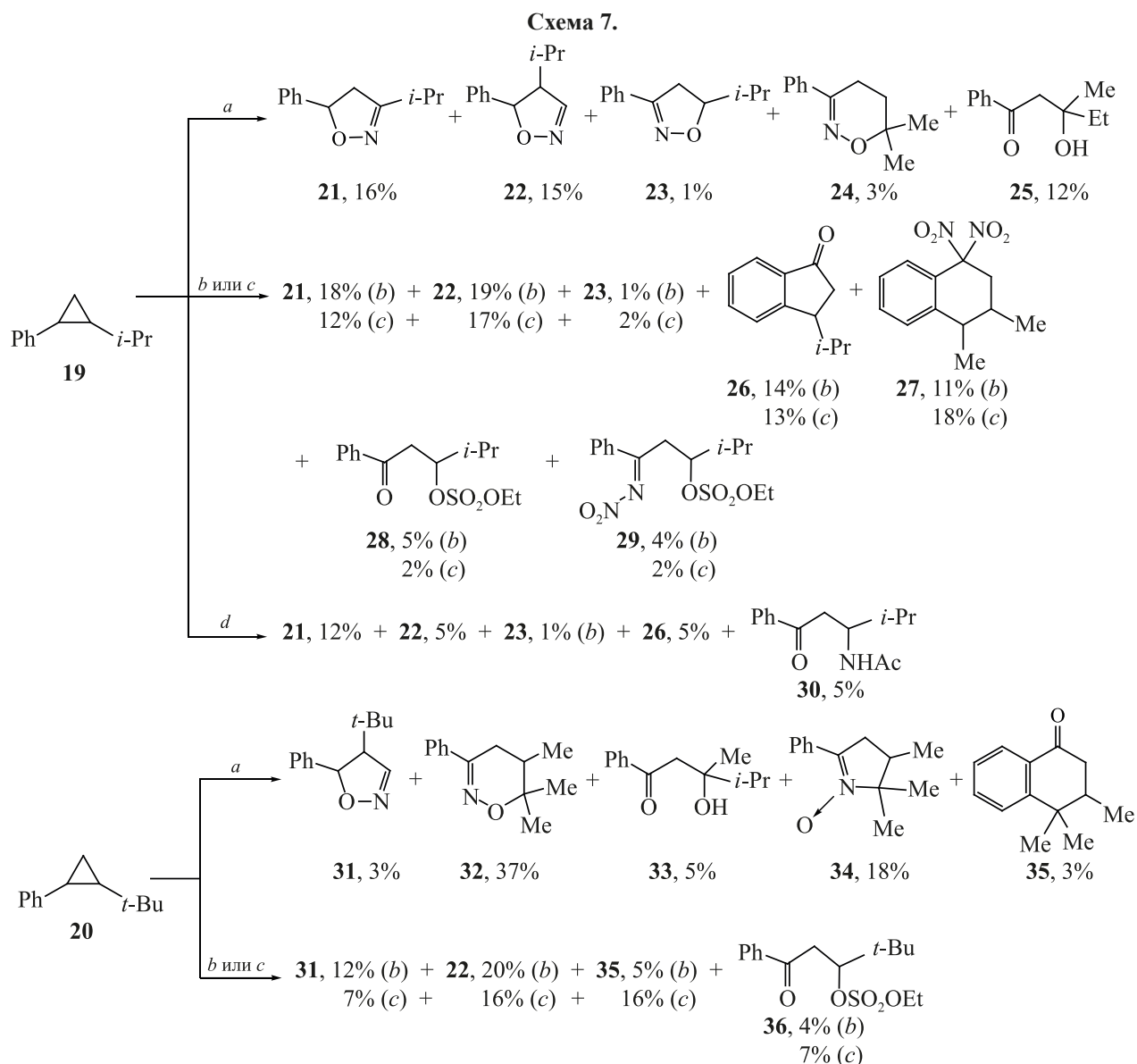
30, **36** были выделены в следовых количествах. Алкильный карбокатион, образующийся в результате атаки электрофильной частицы по бензильному положению, стабилизируется в основном за счет внутримолекулярного алкилирования ароматического кольца (соединения **26**, **27**, **35**) и гетероциклизации с участием кислорода или азота нитрозо-группы (соединения **24**, **32**, **34**).

Схема 6.



Ar = Ph (a), 4-I-C₆H₄ (b).

Реагенты и условия: *a*, NOBF_4 (1 экв), CH_3NO_2 , 20°C ; *b*, EtONO (3 экв), SO_3 (2 экв), CH_2Cl_2 , $-55 \div -20^\circ\text{C}$, 2 ч; *c*, EtONO (3 экв), $\text{dioxane} \cdot \text{SO}_3$ (2 экв), CH_2Cl_2 , $-55 \div 0^\circ\text{C}$, 2 ч; *d*, NOBF_4 (2 экв), CH_3CN , $0-20^\circ\text{C}$.



Реагенты и условия: *a*, NOBF₄ (1 экв), CH₃NO₂, 20°C; *b*, EtONO (3 экв), SO₃ (2 экв), CH₂Cl₂, -55÷-20°C, 2 ч; *c*, EtONO (3 экв), dioxane·SO₃ (2 экв), CH₂Cl₂, -55÷0°C, 2 ч; *d*, NOBF₄ (2 экв), CH₃CN, 0–20°C.

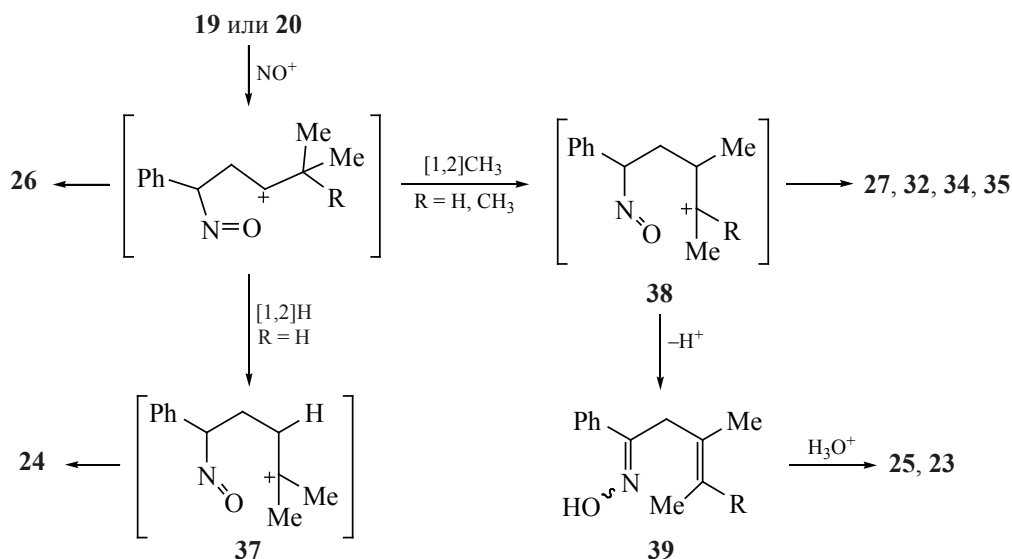
Отметим, что для циклопропанов **19** и **20** при реализации пути **B** в большинстве случаев циклизации предшествовала миграция водорода или метильной группы с образованием карбокатионов **37** и **38** соответственно (схема 8). Образование гидроксикетонов **25**, **33** можно объяснить гидратацией двойной связи оксима **39** на стадии гидролиза реакционных смесей.

Следует отметить, что система этилнитрит–диоксансульфотриоксид менее реакционноспособна

по сравнению с системой этилнитрит–триоксид серы, что приводит к неполной конверсии исходных циклопропанов **18a** и **19**. При этом из реакционных смесей в неизменном виде выделяются *транс*-изомеры.

Строение полученных соединений устанавливалось на основании методов ЯМР- и ИК-спектроскопии. В спектре ЯМР ¹H сигналы протонов H₂C соединений **16**, **17**, **28**, **29** и **36** имеют вид дублетов дублетов с большой геминальной кон-

Схема 8.



стантой порядка 16–18 Гц и вицинальными КССВ, лежащими в пределах 3.0–8.5 Гц. Сигналы протонов НСО имеют две общие КССВ с протонами СН₂-группы и одну маленькую КССВ с протоном Н¹ циклогексанового кольца (соединения **16**, **17**) или протоном Н⁴ (соединения **28**, **29**). При этом сигналы протона НСО кетосульфатов проявляются при 5.2 м.д., а нитриминов сдвинуты в слабое поле и имеют химический сдвиг около 4.7–4.8 м.д. В ИК спектре соединения **28** присутствует характеристическая полоса поглощения карбонильной группы 1690 см⁻¹. В спектре ЯМР ¹³С присутствует сигнал углерода С=О при 196.1 м.д. Напротив, в ИК и ЯМР ¹³С-спектрах нитримина **29** нет сигналов, соответствующих карбонильной группе, но ИК спектр содержит сильную полосу поглощения нитро-группы при 1570 см⁻¹, а в спектре ЯМР ¹³С присутствует сигнал углерода с химическим сдвигом 165.5 м.д, что говорит в пользу наличия в молекуле группы С=N–NO₂. Разделить соединения **16a**, **17a** и **16b**, **17b** методом колоночной хроматографии не удалось, однако, в ИК спектрах смесей присутствуют полосы поглощения как кето-, так и нитро-групп.

Набор сигналов и КССВ в ПМР-спектрах соединений **18** и **35** аналогичен описанным выше кетосульфатам, но сигнал протона НСН проявляется при 4.13 м.д. и появляется характерный сигнал протона НН ацетамидной группы в области

6.5 м.д. В ИК спектрах этих соединений присутствуют полосы поглощения, характерные для амидов: 3270 см⁻¹ (NH-связь), 1650 (C=O), 1560 (NH), а также полоса поглощения кето-группы 1690 (C=O). В спектре ЯМР ¹³С химический сдвиг углерода карбонильной группы, связанной с ароматическим кольцом, составляет 199 м.д., а углерода карбонила ацетамидной группы проявляется при 169 м.д.

Таким образом, нитрозирование 1-метил-2-фенилциклопропана, диарил- и моноарилциклопропанов этилсульфатом нитрозония и тетрафторборатом нитрозония приводит к образованию преимущественно изоксазолинов, и является удобным методом синтеза этих соединений. Также независимо от используемого реагента, нитрозирование 1-алкил-2-арилциклопропанов с объемными заместителями приводит к смесям изомерных изоксазолинов и продуктов размыкания малого цикла, образующихся без участия кислорода нитрозо-группы, что снижает препаративную значимость этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н, ¹³С регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочей частотой 400 (¹Н) и 100 (¹³С) МГц при 28°C. Химические сдвиги приведены в шкале δ (м.д.) относительно ТМС. В спектрах ЯМР ¹³С для отнесения сигналов в некоторых случаях использовалась последо-

вательность АРТ, позволяющая проводить редактирование спектров. ИК спектры регистрировали на приборах UR-20 (в тонкой пленке или вазелиновом масле) и Specord 75 IR (в вазелиновом масле). Элементный анализ синтезированных соединений был выполнен на СНН-анализаторе фирмы Carlo-Erba. Хромато-масс-спектрометрический анализ полученных веществ был выполнен на хромато-масс-спектрометре HewLett-Packard 5890 (электронный удар, 70 эВ) и Finnigan MAT SSQ 7000 (электронный удар, 70 эВ). Спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Orbitrap Elite методом электрораспылительной ионизации (ESI) с прямым вводом раствора вещества через шприц, скорость потока – 3 мкл/мин. Образец был растворен в ацетонитриле (1 мл), разбавлен 1:100 1%-ным раствором муравьиной кислоты в ацетонитриле. Измерения выполнены на положительных ионах с разрешением 480000.

Общая методика нитрозирования арилциклопропанов этилнитритом в присутствии серного ангидрида или диоксансульфотриоксида. К раствору сульфотриоксида или диоксансульфотриоксида в абсолютном хлористом метиле при -50°C – -40°C в токе сухого аргона при перемешивании медленно добавляли по каплям раствор свежеперегнанного этилнитрита в хлористом метиле. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали при этой температуре 30 мин, после чего добавляли раствор циклопропана в абсолютном хлористом метиле. Для завершения реакции реакционную смесь перемешивали еще час при охлаждении, после чего температуру медленно повышали. Далее реакционную смесь выливали в насыщенный раствор NaHCO_3 , органический слой отделяли, водный трижды экстрагировали хлороформом. Объединенные органические вытяжки сушили над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя остаток – вязкую маслянистую жидкость – хроматографировали.

При нитрозировании диарилциклопропанов **1a–d** и арилциклопропана **3** в реакцию вводили 0.2 ммоль серного ангидрида (метод *a*) или диоксансульфотриоксида (метод *b*) в 15 мл CH_2Cl_2 , 0.4 ммоль этилнитрита в 15 мл CH_2Cl_2 и 0.2 ммоль циклопропана в 10 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь гидролизовали при 20°C . Выходы изоксазолинов

составили: **2a** (95%), **2b** (92%), **2c** (93%), **2d** (71%), **4** (94%) (метод *a*), **2b** (100%) (метод *b*). Физико-химические характеристики полученных соединений полностью совпали с опубликованными ранее: **2a** [3], **2b** [4], **2c** [5], **2d** [6], **4** [7].

При нитрозировании арилциклопропанов **5a, b** в реакцию вводили 0.2 ммоль серного ангидрида (метод *a*) или диоксансульфотриоксида (метод *b*) в 15 мл CH_2Cl_2 , 0.4 ммоль этилнитрита в 15 мл CH_2Cl_2 и 0.2 ммоль циклопропана в 10 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь гидролизовали при -20°C (метод *a*) или 0°C (метод *b*). Из циклопропана **5a** были получены соединения **6a** (59%) и **7a** (19%) (метод *a*), **6a** (33%) и **7a** (4%) (метод *b*), из циклопропана **5b** получены соединения и альдегиды **6b** (57%) и **7b** (10%) (метод *a*), **6b** (91%) и **7b** (2%) (метод *b*). Физико-химические характеристики полученных соединений полностью совпали с опубликованными ранее: **6a**, **6b**, **7a**, **7b** [11].

При нитрозировании 1-алкил-2-арилциклопропанов в реакцию вводили 0.4 ммоль серного ангидрида (метод *a*) или диоксансульфотриоксида (метод *b*) в 15 мл CH_2Cl_2 , 0.8 ммоль этилнитрита в 15 мл CH_2Cl_2 и 0.2 ммоль циклопропана в 10 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь гидролизовали при -20°C (метод *a*) или 0°C (метод *b*). В результате реакции с 1-метил-2-фенилциклопропаном **8** были выделены изоксазолины **9** (74%) и **10** (18%) (метод *a*), **9** (83%) (метод *b*). Физико-химические характеристики полученных соединений совпали с опубликованными ранее: **9**, **10** [3].

В результате реакции с 1-фенил-2-циклогексилциклопропаном **12a** были выделены соединения **13a** (14%), **14a** (5%), **15a** (9%), **16a** (35%), **17a** (20%) (метод *a*), **13a** (4%) и **14a** (6%), **15a** (2%), **16a** (9%), **17a** (4%) (метод *b*). Физико-химические характеристики изоксазолинов **13a**, **14a**, **15a** совпали с опубликованными ранее [18].

3-Оксо-3-фенил-1-циклогексилпропил этил сульфат (16a) и 3-(нитроимино)-3-фенил-1-циклогексилпропил этил сульфат (17a). Соединения не удалось разделить методом колоночной хроматографии. R_f 0.62 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д., соединение **16a**: 1.00–1.20, 1.60–1.90 оба м (11H, H_{Cy}), 1.23 т (3H, CH_3 , J 7.4 Гц),

3.25 д.д (1H, H², *J* 17.4, *J* 6.0 Гц), 3.54 д.д (1H, H², *J* 17.4, 6.0 Гц), 4.25 м (2H, OCH₂), 5.20 т.д (1H, H¹, *J* 6.0, 4.4 Гц), 7.40–7.60 м (3H_{аром}), 7.94 д (2H_{аром}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м.д., соединение **16a**: 1.00–1.30, 1.60–1.90 оба м (10H, H_{Сy}), 1.00 т (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц), 2.00 м (1H, H¹_{Сy}), 3.04 д.д (1H, H², *J* 17.2, 5.5 Гц), 3.53 д.д (1H, H², *J* 17.2, 5.5 Гц), 4.10 к (2H, OCH₂, *J* 7.2 Гц), 5.53 т.д (1H, H¹, *J* 5.5, 4.7 Гц), 7.10–7.50 м (3H_{аром}), 7.94 д (2H_{аром}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д., соединение **16a**: 14.46 (CH₃), 25.6, 25.8, 26.1, 27.4, 28.9, 39.65 (C_{Сy}), 41.4 (C²), 69.5 (OCH₂), 86.0 (C¹), 128.1 (C^{3,5}_{аром}), 128.7 (C^{2,6}_{аром}), 133.5 (C⁴_{аром}), 136.4 (C¹_{аром}), 195.95 (C=O).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д., соединение **17a**: 1.10–1.20, 1.60–1.90 оба м (10H, H_{Сy}), 1.23 т (3H, CH₃, *J* 7.4 Гц), 2.00 м (1H, H¹_{Сy}), 3.25 д.д (1H, H², *J* 16.0, *J* 8.3 Гц), 3.30 д.д (1H, H², *J* 16.0, 3.0 Гц), 4.20 м (2H, OCH₂), 4.75 д.т (1H, H¹, *J* 8.3, 3.0 Гц), сигналы ароматических протонов перекрываются с соответствующими сигналами соединения **16a**. Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м.д., соединение **17a**: 1.00 т (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц), 1.00–1.30, 1.60–1.90 оба м (10H, H_{Сy}), 2.10 т.к (1H, H¹_{Сy}, *J* 11.9, 3.0 Гц), 3.23 д.д (1H, H², *J* 16.1, 3.0 Гц), 3.33 д.д (1H, H², *J* 16.1, 8.4 Гц), 4.02 м (2H, OCH₂), 5.02 д.т (1H, H¹, *J* 8.4, 3.0), сигналы ароматических протонов перекрываются с соответствующими сигналами соединения **16a**. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д., соединение **16a**: 14.46 (CH₃), 25.7, 25.9, 25.98, 26.06, 28.2, 39.47 (C_{Сy}), 41.7 (C²), 70.06 (OCH₂), 84.2 (C¹), 128.2 (C^{3,5}_{аром}), 128.9 (C^{2,6}_{аром}), 131.9 (C⁴_{аром}), 136.4 (C¹_{аром}). ИК спектр ν, см⁻¹ соединений **16a**, **17a**: 1695 (C=O), 1590 (NO₂), 1390, 1180 (OSO₂O). В хромато-масс-спектре зафиксировано два основных пика. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %), соединения **16a**: 214 (3.6) [*M* – HOSO₂OEt]⁺, 120 (10.9), 105 (100.0) [PhCO]⁺, 79 (10.9), 77 (29.1), 51 (7.3). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %), соединения **17a**: 212 (100.0) [*M* – HOSO₂OEt–NO₂]⁺, 183 (66.0), 170 (27.7), 158 (64.6), 141 (36.9), 128 (24.6), 115 (27.7), 105 (29.2), 77 (43.1), 51 (12.3).

В результате реакции с 1-(4-иодфенил)-2-циклогексилциклопропаном **12b** были выделены соединения **13b** (11%) и **14b** (13%), **15b** (8%), **16b** (35%), **17b** (20%) (метод *a*).

5-(4-Иодфенил)-3-циклогексил-2-изоксазолин (13b). *R*_f 0.48 (элюент петролейный эфир–

этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.00–1.40 м, 1.70–1.90 м (10H, H_{Сy}), 2.45 м (1H, H¹_{Сy}), 2.83 д.д (1H, H⁴, *J* 16.9, 7.6 Гц), 3.37 д.д (1H, H⁴, *J* 16.9, 10.8 Гц), 5.45 д.д (1H, H⁵, *J* 10.8, 7.6 Гц), 7.07 д (2H_{аром}, *J* 8.4 Гц), 7.68 д (2H_{аром}, *J* 8.4 Гц). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м.д.: 0.80–1.70 (10 H), 2.16 м (1H, H¹_{Сy}), 2.32 д.д (1H, H⁴, *J* 16.6, 7.4 Гц), 2.71 д.д (1H, H⁴, *J* 16.6, 10.8 Гц), 5.12 д.д (1H, H⁵, *J* 10.8, 7.4 Гц), 6.86 д (2H_{аром}, *J* 8.4 Гц), 7.53 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 26.05, 29.7, 30.37, 30.41 (C_{Сy}), 37.3 (C¹_{Сy}), 43.7 (C⁴), 80.3 (C⁵), 93.5 (C⁴_{аром}), 127.9 (C²_{аром}, C⁶_{аром}), 137.7 (C³_{аром}, C⁵_{аром}), 141.3 (C¹_{аром}), 155.7 (C³).

5-(4-Иодфенил)-4-циклогексил-2-изоксазолин (14b). *R*_f 0.62 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.00–1.40 м, 1.50–1.80 м (11H, H_{Сy}), 3.05 т.д (1H, H⁴, *J* 6.4, 1.6 Гц), 5.18 д (1H, H⁵, *J* 6.4 Гц), 7.05 д (2H_{аром}, *J* 8.4 Гц), 7.14 уш.с (1H, H³), 7.68 д (2H_{аром}, *J* 8.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.97, 25.99, 26.15, 30.66, 30.96 (C_{Сy}), 40.05 (C¹_{Сy}), 64.02 (C⁴), 82.7 (C⁵), 93.4 (C⁴_{аром}), 127.5 (C²_{аром}, C⁶_{аром}), 137.8 (C³_{аром}, C⁵_{аром}), 141.4 (C¹_{аром}), 147.7 (C³). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 355 (100.0) [*M*]⁺, 312 (25.0), 272 (27.0), 233 (40.0), 231 (30.0), 230 (42.0), 83 (63.0), 55 (77.0).

3-(4-Иодфенил)-5-циклогексил-2-изоксазолин (15b). *R*_f 0.65 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 0.80–1.30 м, 1.60–1.85 м (10H, H_{Сy}), 1.95 м (1H, H¹_{Сy}), 3.03 д.д (1H, H⁴, *J* 16.5, 8.7 Гц), 3.26 д.д (1H, H⁴, *J* 16.5, 10.8 Гц), 4.50 д.д.д (1H, H⁵, *J* 10.7, 8.7, 6.8 Гц), 7.40 д (2H_{аром}, *J* 8.4 Гц), 7.75 д (2H_{аром}, *J* 8.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.6, 25.8, 26.3, 28.4, 28.5 (C_{Сy}), 37.2 (C¹_{Сy}), 42.5 (C⁴), 86.0 (C⁵), 96.0 (C⁴_{аром}), 128.0 (C²_{аром}, C⁶_{аром}), 129.5 (C¹_{аром}), 138.0 (C³_{аром}, C⁵_{аром}), 155.1 (C³). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 355 (100.0) [*M*]⁺, 272 (60.0), 271 (35.0), 244 (25.0), 117 (18.0), 76 (23.0), 55 (23.0).

3-(4-Иодфенил)-3-оксо-1-циклогексилпропил этил сульфат (16b) и 3-(4-иодфенил)-3-(нитроимино)-1-циклогексилпропил этил сульфат (17b). Соединения не удается разделить методом колоночной хроматографии. *R*_f 0.48 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 3:1). ИК спектр соединений **16b**, **17b**, ν, см⁻¹: 1690 (C=O), 1580 (NO₂), 1400, 1200 (OSO₂O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д., соединение **16b**: 1.10–1.40, 1.70–

1.90 оба м (1H, H_{Сy}), 1.30 т (3H, CH₃, *J* 7.4 Гц), 3.23 д.д (1H, H², *J* 17.2, 5.8 Гц), 3.51 д.д (1H, H², *J* 17.2, 5.8 Гц), 4.27 м (2H, OCH₂), 5.17 т.д (1H, H¹, *J* 5.8, 4.6 Гц), 7.61 д (2H_{аром}, *J* 8.6 Гц), 7.86 д (2H_{аром}, *J* 8.6 Гц). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м.д., соединение **16b**: 0.80–1.70 м (10H, H_{Сy}), 0.90 т (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц) 1.85 м (1H, H¹_{Сy}), 2.83 д.д (1H, H², *J* 17.4, 5.5 Гц), 3.30 д.д (1H, H², *J* 17.4, 5.5 Гц), 3.99 к (2H, OCH₂, *J* 7.0 Гц), 5.35 т.д (1H, H¹, *J* 5.5, 5.1 Гц), 7.34 д (2H_{аром}, *J* 8.6 Гц), 7.50 д (2H_{аром}, *J* 8.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д., соединение **16b**: 14.5 (CH₃), 25.88, 25.91, 26.1, 27.5, 28.4, 39.7 (C_{Сy}), 41.4 (C²), 69.67 (OCH₂), 85.8 (C¹), 101.8 (C⁴_{аром}), 129.5 (C^{2,6}_{аром}), 135.7 (C⁴_{аром}), 138.1 (C^{3,5}_{аром}), 195.4. (C=O).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д., соединение **17b**: 1.10–1.40, 1.70–1.90 оба м (10H, H_{Сy}), 1.30 т (3H, CH₃, *J* 7.4 Гц) 2.05 м (1H, H¹_{Сy}), 3.21 д.д (1H, H², *J* 16.2, *J* 8.0 Гц), 3.28 д.д (1H, H², *J* 16.2, 3.0 Гц), 4.20 м (2H, OCH₂), 4.73 д.т (1H, H¹, *J* 8.0, 3.0 Гц), 7.25 д (2H_{аром}, *J* 8.8 Гц), 7.87 д (2H_{аром}, *J* 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м.д., соединение **17b**: 0.80–1.70 м (10H, H_{Сy}), 0.90 т (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц), 2.00 т.к (1H, H¹_{Сy}, *J* 11.9, 2.7 Гц), 3.03 д.д (1H, H², *J* 16.2, 2.9 Гц), 3.11 д.д (1H, H², *J* 16.2, 8.1 Гц), 3.90 м (2H, OCH₂), 4.84 д.т (1H, H¹, *J* 8.1, 2.9), 6.87 д (2H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 7.38 д (2H_{аром}, *J* 8.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д., соединение **17b**: 14.5 (CH₃), 25.7, 25.97, 26.0, 26.1, 28.3, 36.3 (C_{Сy}), 41.76 (C²), 70.25 (OCH₂), 84.2 (C¹), 99.3 (C⁴_{аром}), 129.8 (C^{2,6}_{аром}), 137.8 (C¹_{аром}), 138.3 (C^{3,5}_{аром}). В хромато-масс-спектре зафиксировано два основных пика. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %) соединения **16b**: 340 (20.0) [*M* – HOSO₂OEt]⁺, 338 (80.0), 231 (100.0) [4-I-C₆H₄CO]⁺. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %) соединения **17b**: 338 (100.0) [*M* – HOSO₂OEt–NO₂]⁺, 231 (80.0).

В результате реакции с 1-изопропил-2-фенилциклопропаном (**19**) были выделены соединения **21** (18%), **22** (19%), **23** (1%), **26** (14%), **27** (11%), **28** (5%), **29** (4%) (метод *a*), **21** (12%), **22** (17%), **23** (2%), **26** (13%), **27** (18%), **28** (2%), **29** (2%) (метод *b*). Физико-химические характеристики соединений **21–23**, **26** совпали с опубликованными ранее [18].

3,4-Диметил-1,1-динитро-1,2,3,4-тетрагидро-нафталин (27). *R*_f 0.55 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 5:1). ИК спектр *ν*, см⁻¹: 1575

(NO₂), 1460, 1380. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.22 д (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 1.39 д (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц), 1.65 м (1H, H³), 2.69 м (1H, H⁴), 2.76 д.д (1H, H², *J* 14.0, 12.7 Гц), 3.15 д.д (1H, H², *J* 14.0, 2.9 Гц), 7.35 т (1H_{аром}, *J* 7.6 Гц), 7.45 м (2H_{аром}), 7.55 т (1H_{аром}, *J* 7.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 19.7, 19.8 (CH₃), 32.7, 39.7, 39.3 (C², C³, C⁴), 126.8, 128.3, 128.4, 132.3, 144.2 (C_{аром}). Найдено, %: C 57.68; H 5.53; N 11.03. C₁₂H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: C 57.60; H 5.60; N 11.20.

4-Метил-1-оксо-1-фенилпентан-3-ил этилсульфат (28). *R*_f 0.56 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 5:1). ИК спектр *ν*, см⁻¹: 1690 (C=O), 1600, 1390, 1200 (OSO₂O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.02 т (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 1.10 т (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 1.34 т (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 2.29 пентет д (1H, H⁴, *J* 6.8, 3.9 Гц), 3.22 д.д (1H, H², *J* 17.2, 6.1 Гц), 3.60 д.д (1H, H², *J* 17.2, 6.1 Гц), 4.30 к.д (2H, OCH₂, *J* 7.1, 1.8 Гц), 5.26 т.д (1H, H¹, *J* 6.1, 3.9 Гц), 7.51 т (2H_{аром}, *J* 7.5 Гц), 7.62 т (1H_{аром}, *J* 7.5 Гц), 7.95 д (2H_{аром}, *J* 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 14.5 (OCH₂CH₃), 16.9, 17.8 (C⁵, C⁴CH₃), 31.5 (C⁴), 39.3 (C²), 69.6 (OCH₂), 86.3 (C³), 128.2 (C³_{аром}, C⁵_{аром}), 128.8 (C²_{аром}, C⁶_{аром}), 133.7 (C⁴_{аром}), 136.4 (C¹_{аром}), 196.1 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 174 (78.2) [*M* – HOSO₂Et]⁺, 159 (45.8), 132 (100.0), 115 (13.2), 104 (44.8), 91 (10.0), 78 (12.3).

4-Метил-1-(нитроимино)-1-фенилпентан-3-ил этилсульфат (29). *R*_f 0.52 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 5:1). ИК спектр *ν*, см⁻¹: 1570 (NO₂), 1400, 1200 (OSO₂O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.06 т (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.09 т (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.37 т (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), 2.42 пентет д (1H, H⁴, *J* 6.8, 3.3 Гц), 3.27 д (2H, H², *J* 5.3 Гц), 4.23 м (2H, OCH₂), 4.80 т.д (1H, H³, *J* 5.3, 3.3 Гц), 7.5 м (5H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 14.6 (OCH₂CH₃), 15.4, 17.6 (C⁵, C⁴CH₃), 31.5 (C⁴), 35.7 (C²), 70.3 (OCH₂), 84.5 (C³), 127.1, 128.3, 129.1, 132.0 (C_{аром}), 165.5 (C=N).

В результате реакции с 1-*трет*-бутил-2-фенилциклопропаном (**20**) были выделены соединения **31** (12%), **32** (20%), **35** (5%), **36** (4%) (метод *a*), **31** (7%), **32** (16%), **35** (16%), **36** (7%) (метод *b*). Физико-химические характеристики полученных соединений совпали с опубликованными ранее: **31**, **32** [18].

3,4,4-Триметил-3,4-дигидронафталин-1(2H)-он (35). R_f 0.60 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 3:1). ИК спектр ν , cm^{-1} : 1690 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.07 д (3H, C^3CH_3 , J 6.9 Гц), 1.44 с (6H, C^4CH_3), 2.22 м (1H, H^3), 2.55 д.д (1H, H^2 , J 17.4, 9.5 Гц), 3.60 д.д (1H, H^2 , J 17.4, 4.5 Гц), 7.31 т (1H, $\text{H}^6_{\text{аром}}$, J 7.8 Гц), 7.47 д (1H, $\text{H}^5_{\text{аром}}$, J 7.8 Гц), 7.55 т (1H, $\text{H}^7_{\text{аром}}$, J 7.8 Гц), 8.04 д (1H, $\text{H}^8_{\text{аром}}$, J 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 16.3 (C^3CH_3), 16.9, 17.8 (C^4CH_3), 37.45 (C^4), 38.9 (C^3), 43.1 (C^2), 126.2, 127.0, 131.1, 134.0, 152.3 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 198.4 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 188 (59.5) [M] $^+$, 173 (100.0), 145 (47.4), 131 (39.0), 117 (21.7), 115 (14.5), 103 (10.4), 91 (11.1).

4,4-Диметил-1-оксо-1-фенилпентан-3-ил этилсульфат (36). R_f 0.56 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.05 с (9H, CH_3), 1.27 т (3H, OCH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 3.24 д.д (1H, H^2 , J 17.9, 4.8 Гц), 3.55 д.д (1H, H^2 , J 17.9, 5.3 Гц), 4.30 м (2H, OCH_2), 5.28 т (1H, H^3 , J 5.0 Гц), 7.40–7.60 м (3H $_{\text{аром}}$), 7.98 д (2H $_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 190 (40.5) [M – HOSO_2Et] $^+$, 133 (48.1), 105 (100.0), 91 (63.9), 57 (22.4), 55 (23.5).

Общая методика нитрозирования арилциклопропанов 5а, 8, 12а, 19, 20 тетрафторборатом нитрозония в нитрометане. К суспензии 2 ммоль тетрафторбората нитрозония в 5 мл нитрометана добавляли раствор 2 ммоль циклопропана в 5 мл нитрометана при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали в течение часа, затем гидролизовали насыщенным раствором NaHCO_3 (10 мл), органический слой отделяли, водный трижды экстрагировали хлороформом (3×10 мл). Объединенные органические вытяжки сушили над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя остаток – вязкую маслянистую жидкость – хроматографировали. В результате реакции с циклопропаном **5а** выделен изоксазолин **6а** (94%); с циклопропаном **8** – изоксазолины **9** (43%), **10** (26%), **11** (7%); с циклопропаном **12а** – изоксазолины **13а** (8%), **14а** (10%), **15а** (34%); с циклопропаном **19** – соединения **21** (16%), **22** (15%), **23** (1%), **24** (3%), **25** (12%); с циклопропаном **20** – соединения **31** (3%), **32** (37%), **33** (5%), **34** (18%), **35** (3%). Физико-химические характеристики полученных соединений совпали с опубликованными ранее: **24**, **34** [18], **25** [19], **33** [20].

5-Метил-3-фенил-2-изоксазолин (11). R_f 0.65 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.44 д (3H, CH_3 , J 6.2 Гц), 2.94 д.д (1H, H^4 , J 16.3, 7.9 Гц), 3.44 д.д (1H, H^4 , J 16.3, 10.1 Гц), 4.89 д.д.к (1H, H^5 , J 10.1, 7.9, 6.2 Гц), 7.41 м (3H $_{\text{аром}}$), 7.68 м (2H $_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.0 (CH_3), 41.6 (C^4), 77.5 (C^5), 126.6 ($\text{C}^3_{\text{аром}}$, $\text{C}^5_{\text{аром}}$), 128.7 ($\text{C}^2_{\text{аром}}$, $\text{C}^6_{\text{аром}}$), 129.9 ($\text{C}^4_{\text{аром}}$), 132.2 ($\text{C}^1_{\text{аром}}$), 156.5 (C^3). Масс-спектр [HRMS (ЭСИ)]: 162.0913 [M + H]. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$. 162.0913 [M + H].

Общая методика нитрозирования арилциклопропанов 8, 12а, 19 тетрафторборатом нитрозония в ацетонитриле. К суспензии 4 ммоль тетрафторбората нитрозония в 5 мл ацетонитрила добавляли раствор 2 ммоль циклопропана в 5 мл ацетонитрила при температуре 0°C. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре 30 мин, затем отгrevали до комнатной и гидролизовали насыщенным раствором NaHCO_3 (10 мл). Органический слой отделяли, водный трижды экстрагировали хлороформом (3×10 мл). Объединенные органические вытяжки сушили над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя остаток – вязкую маслянистую жидкость – хроматографировали. В результате реакции с циклопропаном **8** выделен изоксазолин **9** (90%); с циклопропаном **12а** – соединения **13а** (8%), **14а** (10%), **15а** (34%), **18** (57%); с циклопропаном **19** – соединения **21** (12%), **22** (5%), **23** (1%), **26** (5%), **30** (12%).

N-(3-оксо-3-фенил-1-циклогексилпропил)-ацетамид (18). R_f 0.11 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 5:1). ИК спектр ν , cm^{-1} : 3279 (NH), 1690 (C=O), 1650 (C=O), 1560, 1450, 1380. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.00–1.30 м, 1.60–1.80 оба м (10H, H_{Cy}), 1.88 м (1H, H^1_{Cy}), 1.97 с (3H, CH_3), 3.13 д.д (1H, H^2 , J 17.2, 4.9 Гц), 3.37 д.д (1H, H^2 , J 17.2, 4.9 Гц), 4.13 т.т (1H, H^1 , J 9.2, 4.9 Гц), 6.29 д (1H, NH, J 9.2, Гц), 7.48 т (2H $_{\text{аром}}$, J 7.8 Гц), 7.59 т (1H $_{\text{аром}}$, J 7.2 Гц), 7.95 д (2H $_{\text{аром}}$, J 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 23.4 (CH_3), 25.9, 26.01, 26.2, 29.8, 30.2, 40.2 (C_{Cy}), 39.1 (C^2), 51.3 (C^1), 133.4 ($\text{C}^4_{\text{аром}}$), 128.04 ($\text{C}^{3,5}_{\text{аром}}$), 128.7 ($\text{C}^{2,6}_{\text{аром}}$), 136.8 ($\text{C}^1_{\text{аром}}$), 169.6 (C=O $_{\text{амид}}$), 199.7 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 274 (0.7) [M + H] $^+$, 230 (1.3), 215 (2.6), 190 (10.5), 106 (36.2), 105 (100.0). Масс-спектр [HRMS (ЭСИ)]: 274.1804 [M + H]. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. 274.1802 [M + H].

N-(4-Метил-1-оксо-1-фенилпентан-3-ил)-ацетамид (30). R_f 0.10 (элюент петролейный эфир–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.92 д (3H, CH_3 , J 6.7 Гц), 0.98 д (3H, CH_3 , J 6.7 Гц), 1.96 с (3H, CH_3), 3.12 д.д (1H, H^2 , J 17.0, 4.8 Гц), 3.35 д.д (1H, H^2 , J 17.0, 5.6 Гц), 4.15 м (1H, H^3), 6.25 д (1H, NH, J 8.8 Гц), 7.45 т (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц), 7.60 т (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц), 7.95 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 19.3, 19.7 (C^4 CH_3 , C^5), 23.4 (CH_3), 30.89 (C^4), 39.6 (C^2), 52.2 (C^3), 128.1 ($\text{C}^4_{\text{аром}}$), 128.8 ($\text{C}^2_{\text{аром}}$, $\text{C}^3_{\text{аром}}$, $\text{C}^5_{\text{аром}}$), 133.5 ($\text{C}^1_{\text{аром}}$), 169.8 (C=O), 199.5 (C=O).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность фирмам Thermo Fisher Scientific Inc., МС Аналитика (г. Москва) и персонально профессору А.А. Макарову за предоставленное масс-спектрометрическое оборудование, использованное при выполнении настоящей работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химия нитро- и нитрозогрупп*. Ред. Г. Фойер. М.: Мир, **1972**, 1, 536. [*The Chemistry of the Nitro- and Nitroso Groups*. Ed. H. Feuer. N.Y.–London–Sydney–Toronto: Intersci. Publ. **1969**, 1.]
2. Zefirov N.S., Zyk N.V., Lapin Yu.A., Nesterov E.E., Ugrak B.I. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6771–6775. doi 10.1021/jo00126a028
3. Mizuno K., Ichinose N., Tamai T., Otsuji Y. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4669–4675. doi 10.1021/jo00043a026
4. Шабаров Ю.С., Сагинова Л.Г., Газзаева Р.А. *ХТС*. **1983**, 19, 738–742. [Shabarov Yu.S., Saginova L.G., Gazzaeva R.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1983**, 19, 589–593.] doi 10.1007/BF00523065
5. Бондаренко О.Б., Гаврилова А.Ю., Сагинова Л.Г., Зык Н.В. *ЖОрХ*. **2003**, 39, 1084–1087. [Bondarenko O.B., Gavrilova A.Yu., Saginova L.G., Zyk N.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 1021–1024.] doi 10.1023/B:RUJO.0000003196.89457.a4
6. Сагинова Л.Г., Кухарева И.Л., Лебедев А.Т., Шабаров Ю.С. *ЖОрХ*. **1991**, 27, 1852–1860. [Saginova L.G., Kukhareva I.L., Lebedev A.T., Shabarov Yu.S. *J. Org. Chem. USSR*. **1991**, 27, 1631–1638.]
7. Бондаренко О.Б., Гаврилова А.Ю., Сагинова Л.Г., Зык Н.В., Зефилов Н.С. *ЖОрХ*. **2009**, 45, 230–237. [Bondarenko O.B., Gavrilova A.Yu., Saginova L.G., Zyk N.V., Zefirov N.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 45, 218–225.] doi 10.1134/S1070428009020110
8. Газзаева Р.А., Шабаров Ю.С., Сагинова Л.Г. *ХТС*. **1984**, 309–313. [Gazzaeva R.A., Shabarov Yu.S., Saginova L.G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1984**, 20, 246–250.] doi 10.1007/BF00515629
9. Ichinose N., Mizuno K., Tamai T., Otsuji Y. *Chem. Lett.* **1988**, 233–236. doi 10.1246/cl.1988.233
10. Mizuno K., Ichinose N., Tamai T., Otsuji Y. *Chem. Lett.* **1989**, 457–458. doi 10.1246/cl.1989.457
11. Бондаренко О.Б., Гаврилова А.Ю., Казанцева М.А., Нифантьев Э.Е., Сагинова Л.Г., Зык Н.В. *ЖОрХ*. **2007**, 43, 566–572. [Bondarenko O.B., Gavrilova A.Yu., Kazantseva M.A., Tikhonushkina V.N., Nifant'ev E.E., Saginova L.G., Zyk N.V., Zefirov N.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 564–570.] doi 10.1134/S1070428007040136
12. Freeman J.P. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4190–4193. doi 10.1021/jo01069a002
13. Cameron T.S., Cordes R.E., Morris D.G., Murray A.M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. **1979**, 300–303. doi 10.1039/P29790000300
14. Adamopoulos S., Boulton A.J., Tadayoni R., Webb G.A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. **1987**, 2073–2077. doi 10.1039/P19870002073
15. Wieland T., Grimm D. *Chem. Ber.* **1963**, 96, 275–278. doi 10.1002/cber.19630960133
16. Kliegman J.M., Barnes R.K. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4223–4225. doi 10.1021/jo00798a069
17. Zyk N.V., Nesterov E.E., Khlobystov A.N., Zefirov N.S., Barnhurst L.A., Kutateladze A.G. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7121–7128. doi 10.1021/jo990679t
18. Бондаренко О.Б., Гаврилова А.Ю., Сагинова Л.Г., Зык Н.В., Зефилов Н.С. *ХТС*. **2008**, 44, 1566–1575. [Bondarenko O.B., Gavrilova A.Yu., Saginova L.G., Zyk N.V., Zefirov N.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2008**, 44, 1275–1283.] doi 10.1007/s10593-009-0184-z
19. Tang Y., Fan Y., Zhang Y., Li X., Xu X. *Synlett*. **2016**, 27, 1860–1863. doi 10.1055/s-0035-1561986
20. Yuan R., Zhao D., Zhang L.-Y., Pan X., Yang Y., Wang P., Li H.-F., Da Ch.-Sh. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 724–728. doi 10.1039/C5OB02072G

Study of the Features of Reaction of Arylcyclopropanes and Nitrosonium Ethyl Sulphate or Nitrosonium Tetrafluoroborate

A. Yu. Gavrilova*, O. B. Bondarenko, V. N. Tikhanushkina, T. A. Solodovnikova, and N. V. Zyk

Moscow State University, Chemistry Department, 119991, Russia, Moscow, Leninskie gory 1, str. 3

**e-mail: augava@gmail.com*

Received December 25, 2019; revised February 12, 2020; accepted February 19, 2020

The reaction of diaryl-, aryl- and alkyl-arylcyclopropanes with ethyl nitrite in the presence of sulfotrioxide and dioxanesulfotrioxide, as well as the interaction of 1-alkyl-2-arylcyclopropanes with NOBF_4 was studied. It was found that the attack of the nitrosonium cation, accompanied by the formation of a benzyl carbocation, leads to the formation of isoxazolines. The introduction of bulky alkyl substituents into the cyclopropane ring changes the regioselectivity of nitrosation, increasing the proportion of attack of the electrophilic particle at the benzyl position and leading to the competitive formation of an alkyl carbocation. Depending on the structure of the alkyl substituent, both products of intramolecular heterocyclization, accompanied by skeletal rearrangements, and products with the participation of an external nucleophile are formed.

Keywords: arylcyclopropane, nitrosation, alkyl nitrite, nitrosonium tetrafluoroborate, isoxazoline, regioselectivity, skeletal rearrangements