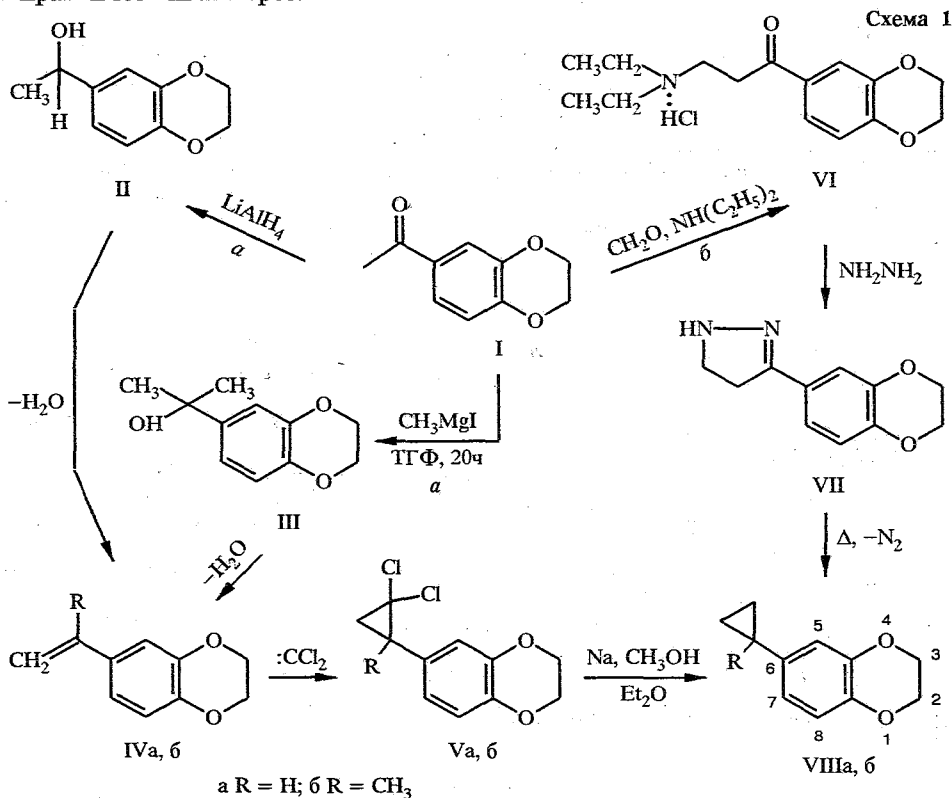


С. С. Мочалов, Д. В. Косынкин, И. Д. Юдин,
К. А. Заводских, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефиоров

**6-ЦИКЛОПРОПИЛ- И 6-(1-МЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛ)-
1,4-БЕНЗОДИОКСАНЫ: СИНТЕЗ И НИТРОВАНИЕ.
ПЕРЕГРУППИРОВКА НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ
6-ЦИКЛОПРОПИЛ-1,4-БЕНЗОДИОКСАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Синтезированы первые представители циклопропил-1,4-бензодиоксанов — 6-циклопропил- и 6-(1-метилциклопропил)-1,4-бензодиоксаны. Показано, что нитрование этих соединений протекает с сохранением трехуглеродного цикла и, в отличие от простых эфиров циклопропилфенолов, приводит только к 7-нитро-6-циклопропил- и 7-нитро-6-(1-метилциклопропил)-1,4-бензодиоксанам. Нитрование 7-нитро-6-циклопропил-1,4-бензодиоксана протекает региоселективно и приводит исключительно к 7,8-динитропроизводному. Строение полученных соединений подтверждено перегруппировкой нитроциклопропилбензодиоксанов в соответствующие нитропропионил-1,4-бензодиоксаны.

Среди широкого круга циклопропанов, содержащих в своем составе непосредственно связанный с трехуглеродным циклом ароматический фрагмент, до сих пор неизвестны циклопропаны 1,4-бензодиоксанового ряда. Вместе с тем, в свете превращений фенилциклопропанов под действием электрофильных реагентов [1, 2] и особенно *o*-замещенных фенилциклопропанов [3, 4] синтез и изучение реакционной способности циклопропил-1,4-бензодиоксанов представляет значительный теоретический и практический интерес.



В настоящей работе мы синтезировали 6-циклопропил- и 6-(1-метилциклопропил)-1,4-бензодиоксаны, изучили их нитрование и поведение соответствующих нитропроизводных в условиях серно-кислотной изомеризации *o*-нитрофенилциклопропанов.

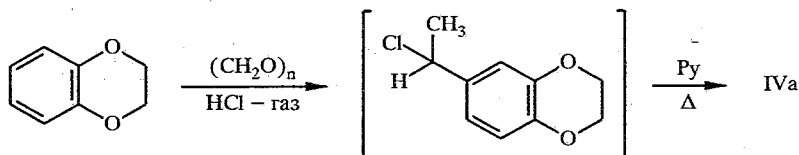
6-Циклопропил-1,4-бензодиоксан (VIIIa) был получен последовательным превращением 6-ацетил-1,4-бензодиоксана (I) двумя способами (см. схему 1).

На четырехстадийном пути превращения соединения I в 6-циклопропил-1,4-бензодиоксан (VIIIa, путь *a*) наименее эффективной и значительно снижающей значимость метода А оказалась стадия дегидратации карбинола II. Во всех случаях выходы алкена IVa были невысокими, а из применявшихся нами дегидратирующих средств (Ac₂O, H₂SO₄, H₃PO₄, TsOH, K₂S₂O₇) наибольший выход удалось достигнуть при использовании пиросульфата калия.

Относительно невысокий выход 6-винил-1,4-бензодиоксана (IVa), очевидно, следует связывать со способностью указанного алкена легко полимеризоваться. На это указывает, например, тот факт, что перегнанный винилбензодиоксан IVa при стоянии без ингибитора полимеризуется подобно стиролу.

Следует отметить, что 6-винил-1,4-бензодиоксан до наших исследований был описан лишь однажды и впервые синтезирован по приведенной схеме только в 1978 году [5], при этом выход его оказался также относительно невысоким (35%).

Схема 2



Наши неоднократные попытки воспроизвести этот путь синтеза 6-винил-1,4-бензодиоксана и тем самым сократить, по крайней мере на одну стадию, процесс получения 6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (VIIIa) по пути *a* не увенчались успехом — выходы целевого вещества оказывались значительно ниже того значения, которое указано в работе [5].

Синтез 6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (VIIIa) по пути *b* оказался более эффективным; несмотря на умеренные выходы промежуточных веществ на каждой из трех стадий. Важно подчеркнуть, что в данном случае в отличие от фенил- [6] или фурилпиразолинов [7] — аналогов пиразолина VII, каталитическая трансформация которых в соответствующие арил- или гетарилциклопропаны всегда сопровождается образованием значительных количеств пропенил- и аллилзамещенных бензолов и фуранов, процесс каталитического разложения 6-(пиразолин-3-ил)-1,4-бензодиоксана (VII) протекает без образования заметных количеств побочных продуктов — 6-пропенил- или 6-аллил-1,4-бензодиоксанов.

Поскольку реализовать путь *b* (схема 1) для синтеза 6-(1-метилциклопропил)-1,4-бензодиоксана (VIIIб) не представлялось возможным, последний был получен по пути *a* через гомолог соединения IVa — 6-изопропенил-1,4-бензодиоксан (IVб). Как и в случае синтеза соединения VIIIa, стадией, существенно ограничивающей применимость метода *a*, явилась дегидратация карбинола III.

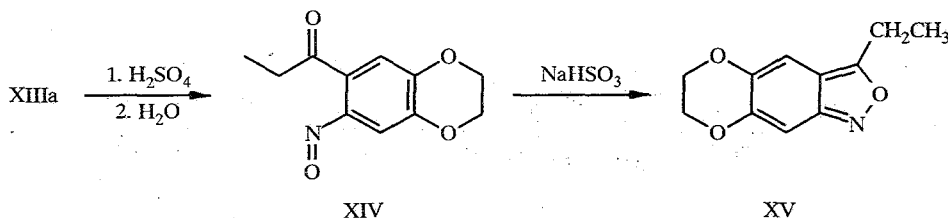
Изучение нитрования циклопропилбензодиоксанов VIIIa,б, являющихся по существу простыми эфирами 1,2-диоксибензола, интересно в плане сравнения их поведения в этой реакции с поведением *o*- и *n*-метоксифенилциклопропанов. Последние, как было установлено, ведут себя по-разному при нитровании концентрированной и разбавленной азотной кислотой в

Константы и параметры спектров ПМР синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл.}, ^\circ C;$ $T_{кип.}, ^\circ C$ (мм рт. ст.)	Спектр ПМР, δ , м. д.
III	$C_{11}H_{14}O_3$	—	1,28 (6H, с, CH_3), 2,56 (1H, ш. с, OH), 4,12 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,78 (3H, м, ArH)
IVa	$C_{10}H_{10}O_2$	110(4)	4,26 (2H, с, OCH_2CH_2O), 5,10 (1H, д. д, $J_{\alpha,\beta'} = -14, J_{\beta,\beta'} = 1,8$ Гц), 5,61 (1H, д. д, $J_{\alpha,\beta} = 20, J_{\beta,\beta'} = 1,8$ Гц), 6,61 (1H, д. д, $J_{\alpha,\beta} = 20, J_{\alpha,\beta'} = -14$ Гц), протоны двойной связи, 6,67 (3H, м, ArH)
IVб	$C_{11}H_{12}O_2$	183...185(25)	1,99 (3H, с, CH_3), 4,02 (4H, с, OCH_2CH_2O), 4,82 (1H, м), 5,11 (1H, с), протоны двойной связи, 6,86 (3H, м, ArH)
Va	$C_{11}H_{10}Cl_2O_2$	137...139(2)*	1,81 (2H, м, часть АВ системы АВМ), 2,78 (1H, м, часть М системы АВМ), протоны циклопропана, 4,21 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,70 (3H, м, ArH)
Vб	$C_{12}H_{12}Cl_2O_2$	181...182 (10)	1,66 (3H, с, CH_3), 1,48 (1H, д, $J_1 = 7,8$ Гц), 1,92 (1H, д, $J_1 = 7,8$ Гц), протоны циклопропана, 4,20 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,63 (3H, м, ArH)
VI	$C_{15}H_{22}NClO_3$	163	1,31 (6H, д. т, CH_2CH_3), 3,40 (8H, м, CH_2CH_2 , CH_2CH_2), 4,21 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,81 (3H, м, ArH), 11,86 (1H, ш. с, NH)
VIIIa	$C_{11}H_{12}O_2$	105...106 (3)*	0,65 (4H, м), 1,74(1H, м), протоны циклопропана, 4,11 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,62 (3H, м, ArH)
VIIIб	$C_{12}H_{14}O_2$	168...169 (12)*	0,66 (4H, м), протоны циклопропана, 1,31 (3H, с, CH_3), 4,15 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,61 (3H, м, ArH)
XIIIa	$C_{11}H_{11}NO_4$	82	0,78 (4H, м), 2,34 (1H, м), протоны циклопропана, 4,30 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,51 (1H, с, Ar, 5-H), 7,52 (1H, с, 8-H)
XIIIб	$C_{12}H_{13}NO_4$	96...97	0,62 (4H, м), протоны циклопропана, 1,56 (3H, с, CH_3), 4,34 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,82 (1H, с, 5-H), 7,34 (1H, с, 8-H)
XIV	$C_{11}H_{11}NO_4$	119...120	1,14(3H, т, CH_2CH_3), 2,99 (2H, к, CH_2CH_3), 4,16 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,38 (1H, с, 8-H), 7,18 (1H, с, 5-H)
XV	$C_{11}H_{11}NO_3$	65...66	1,38 (3H, т, CH_2CH_3), 3,07 (2H, к, CH_2CH_3), 4,21 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,60 (1H, с), 6,70 (1H, с), ArH
XVIII	$C_{11}H_{10}N_2O_6$	131...132	0,79 (4H, м), 2,12 (1H, м), протоны циклопропана, 4,23 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,78 (1H, с, 5-H)
XIX	$C_{11}H_{10}N_2O_6$	113...115	1,14 (3H, т, CH_2CH_3), 2,61 (2H, к, CH_2CH_3), 4,47 (4H, с, OCH_2CH_2O), 6,87 (1H, с, 5-H)

* Для соединения Va n_D^{20} 1,5770; для соединения VIIIa n_D^{20} 1,5619;
для соединения VIIIб n_D^{20} 1,5643.

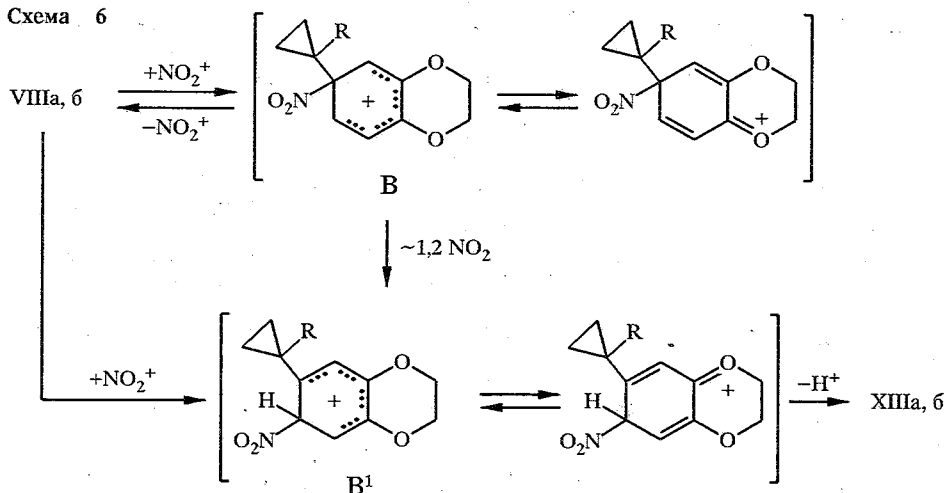
арилциклопропанов [3], превращаясь при этом в соответствующий нитрозопропионил-1,4-бензодиоксан (XIV, схема 5).



Строение соединения XIV подтверждено превращением его в 5,6-этилендиоксисбенз [с] изоксазол XV.

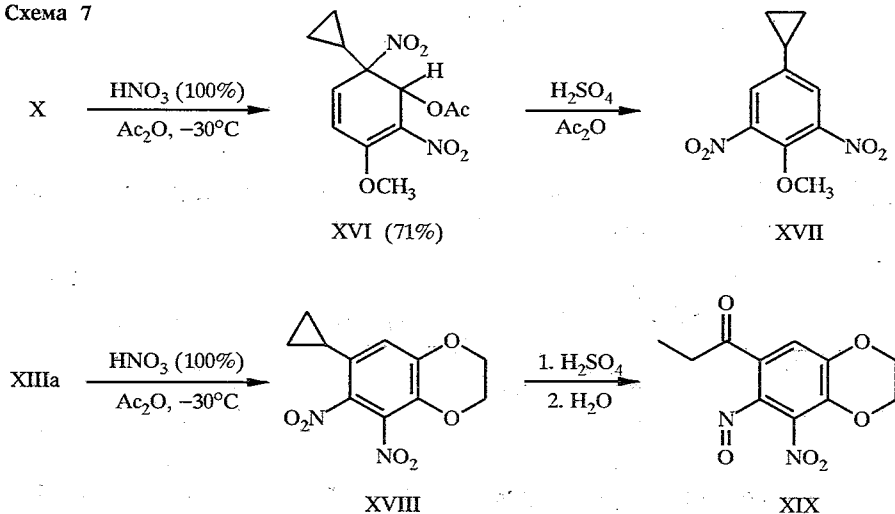
Следует обратить внимание на то, что при нитровании циклопропилбензодиоксанов VIIIa,б разбавленной азотной кислотой не образуется даже следовых количеств продуктов реакции, которые могли бы косвенно подтвердить факт *ipso*-атаки нитроний-ионом атома углерода исходного субстрата, связанного с циклопропильным радикалом. Вообще говоря, это оказалось несколько неожиданным, поскольку известно, что циклопропил- и 1-метилциклопропиланизолы при нитровании 55% азотной кислотой в уксусном ангидриде легко образуют *ipso*-бензолониевые ионы (типа А, схема 3). Однако на основании отсутствия продуктов реакции, которые могли бы подтвердить факт *ipso*-атаки, по-видимому, нельзя утверждать, что *ipso*-атака вообще не имела места. Можно предположить, что либо степень *ipso*-атаки в данном случае значительно снижена за счет высокого процента атаки нитроний-иона по месту согласованной ориентации (положение 7 в 6-циклопропилбензодиоксанах VIIIa и VIIIб), либо образующиеся *ipso*-бензолониевые ионы (типа В, см. схему 6) весьма лабильны и легко претерпевают 1,2-миграцию нитрогруппы, превращаясь в σ -комплексы (В¹), ответственные за образование нитросоединений XIIIa,б.

Схема 6



Ранее было обнаружено, что *ipso*-аддукты, образующиеся из нитроциклопропиланизолов при нитровании и являющиеся интермедиатами на пути превращения указанных арилциклопропанов в конечные продукты реакции (схема 7, [10]), значительно стабильнее, чем подобные *ipso*-аддукты, формирующиеся в процессе нитрования циклопропиланизолов, не содержащих нитрогрупп [9]. В связи с этим мы предположили,

Схема 7



что мононитрозамещенные циклопропилбензодиоксаны XIIIa,б могут оказаться теми модельными соединениями, которые позволят обнаружить факт *ипсо*-атаки нитроний-иона и при нитровании циклопропилбензодиоксанов. Однако оказалось, что в тех условиях, в которых 2-нитро-4-циклопропиланизол (X) с высоким выходом образует *ипсо*-аддукт XVI (схема 7), 7-нитро-6-циклопропил-1,4-бензодиоксан (XIIIa) дает практически только ароматическое динитросоединение.

На наш взгляд, предпочтительным местом вступления нитрогруппы в ароматическое ядро соединения XIIIa должно было бы являться положение 5 и следовало бы ожидать образования 5,7-динитрозамещенного 6-циклопропил-1,4-бензодиоксана. Однако данные спектра ПМР полученного динитросоединения свидетельствуют в пользу структуры 7,8-динитро-6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (XVIII). Так, в спектре ПМР продукта реакции кроме сигналов протонов этилендиоксигруппы и сохранившегося циклопропанового фрагмента присутствует однопротонный синглетный сигнал, значение химического сдвига которого идентично значению химического сдвига сигнала протона 5-Н в спектре ПМР соединения XIIIa (см. таблицу). Это свидетельствует о том, что нитрование соединения XIIIa осуществилось по положению, соседнему к нитрогруппе.

Дополнительным подтверждением структуры XVIII служит перегруппировка его под действием концентрированной серной кислоты только в одно нитрозосоединение (XIX, см. схему 7), а не в два, как следовало бы ожидать, если бы нитросоединение имело структуру 5,7-дизамещенного 6-циклопропил-1,4-бензодиоксана.

Интересно, что данные спектра ПМР 6-пропионил-7-нитрозо-8-нитро-1,4-бензодиоксана (XIX) косвенно подтверждают структуру динитросоединения XVIII еще по одному признаку. Было замечено, что в нитрозобензолах химический сдвиг сигнала протона бензольного кольца, находящегося по соседству с нитрозогруппой, под анизотропным влиянием последней смещается в область сильных полей на $\sim 0,8 \dots 1,0$ м. д. [11]. В случае нитрозосоединения XIX химический сдвиг сигнала единственного ароматического протона в спектре ПМР имел по существу то же значение (6,87), что и сигнал ароматического протона в спектре ПМР динитросоединения XVIII (6,78 м. д., см. таблицу). На основании этого факта с большой долей вероятности можно говорить о том, что в полученном нитрозосоединении XIX нитрозогруппа в бензольном кольце расположена между двумя заместителями и, следовательно, динитросоединение, подвергавшееся изомеризации, имело строение, предложенное нами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на приборе UR-20 (вазелиновое масло), спектры УФ — на приборе Cary-119 (в CH_2Cl_2). Спектры ПМР получены на приборах Varian XL-400 и Tesla BS-467 (Cl_4 , CDCl_3 , CD_2Cl_2), внутренний стандарт ТМС. Параметры спектров ПМР и константы веществ приведены в таблице.

Данные элементного анализа полученных соединений на С и Н соответствовали вычисленным.

6-(α -Оксиптил)-1,4-бензодиоксан (II). К раствору 3,8 г (0,1 моль) LiAlH_4 в 250 мл абсолютного эфира порциями добавляют 38 г (0,21 моль) 6-ацетил-1,4-бензодиоксана. Реакционную массу перемешивают 4 ч при 35 °С, охлаждают до 10 °С и разлагают сначала влажным эфиром, а затем постепенным добавлением воды и при интенсивном перемешивании. Органический слой отделяют, водный — экстрагируют эфиром, эфирные растворы промывают водой и сушат MgSO_4 . Отгоняв растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 36 г (95%) карбинола II. $T_{\text{кип}}$ 151...152 °С (0,5 мм рт. ст.).

2-(1,4-Бензодиоксан-6-ил)пропанол-2 (III). К раствору реактива Гриньяра, приготовленному из 4,8 г магния и 28,4 г йодистого метила при 10 °С добавляют 23,6 г (0,13 моль) 6-ацетил-1,4-бензодиоксана (I) в сухом ТГФ (~100 мл). Реакционную массу перемешивают 20 ч при 40 °С, охлаждают до 10 °С и выливают в 50% раствор NH_4Cl с 30 г льда. Продукт реакции

экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат $MgSO_4$ и, упарив растворитель, получают 15,4 г (60%) карбинола III.

6-Винил-1,4-бензодиоксан (IVa). В колбу Кляйзена помещают 22 г (0,12 моль) карбинола II и 5 г порошка $K_2S_2O_7$, осторожно нагревают реакционную смесь (не выше $65^\circ C$) 30 мин и, понизив вакуум, постепенно отгоняют продукт дегидратации. Получают 11 г (52%) алкена IVa, $T_{кип}$ $110^\circ C$ (4 мм рт. ст.). По данным работы [5], $T_{кип}$ 98...101 $^\circ C$ (3 мм рт. ст.)

6-Изопропенил-1,4-бензодиоксан (IVб). К раствору 31 г (0,16 моль) карбинола III в 90 мл сухого бензола добавляют 2 капли концентрированной H_2SO_4 и осторожно отгоняют азеотропную смесь бензола с водой. Отогнав 45 мл, к смеси добавляют еще 45 мл сухого бензола и отгоняют такое же количество азеотропной смеси. Остаток выливают в воду, отделяют бензольный слой, промывают его водой до нейтральной реакции, сушат $MgSO_4$ и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,0 г (36%) соединения IVб.

1,1-Дихлор-2-(1,4-бензодиоксан-6-ил)циклопропан (Va). К раствору 40,5 г (0,25 моль) 6-винил-1,4-бензодиоксана (IVa) в 200 мл CH_2Cl_2 и 100 мл $CHCl_3$ добавляют 0,5 г катализатора межфазного переноса (ТЭБАХ) и при перемешивании в течение 1,5 ч добавляют 39,6 мл 50% раствора NaOH. Реакционную смесь перемешивают 2 ч при $50^\circ C$, охлаждают до $20^\circ C$, отделяют органический слой, промывают его водой до нейтральной реакции и сушат $CaCl_2$. Отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме и получают 58,8 г (96%) дихлорциклопропана IVa.

1,1-Дихлор-2-метил-2-(1,4-бензодиоксан-6-ил)циклопропан (Vб). Получают из 10 г 6-изопропенил-1,4-бензодиоксана (IVб) как описано выше для соединения Va, выход 7,0 г (46%).

Гидрохлорид 6-(β-диэтиламино)пропионил-1,4-бензодиоксана (VI). Смесь 20 г (0,112 моль) 6-ацетил-1,4-бензодиоксана (I), 9,1 г соляно-кислого диэтиламина, 4,1 г параформа и 12 мл этанола кипятят 6 ч, добавляют 1 мл концентрированной HCl и кипятят еще 6 ч. Реакционную смесь разбавляют равным количеством воды и добавляют 40% раствор NaOH до полного выделения свободного основания Манниха. Продукт реакции экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой и сушат $MgSO_4$. Отфильтровав осушитель, в эфирный раствор пропускают сухой HCl, отфильтровывают выпавший осадок, промывают его сухим эфиром и получают 15,5 г (46%) соединения VI.

3-(1,4-Бензодиоксан-6-ил)пиразолин (VII). Смесь 16 мл метанола, 56 мл 85% раствора гидразингидрата и 4,8 г KOH нагревают до $60^\circ C$ и добавляют раствор 36,4 г (0,12 моль) гидрохлорида основания Манниха VI в метаноле. Реакционную массу кипятят 20 ч, удаляют в вакууме избыток гидразингидрата и метанол и получают 23,5 г (95%) пиразолина VII*.

6-Циклопропил-1,4-бензодиоксан (VIIIa). А. К мелкодисперсному металлическому натрию (33 г) добавляют 200 мл сухого эфира, не содержащего перекисей. К полученной суспензии при энергичном перемешивании добавляют по каплям 44 г (0,18 моль) дихлорида Va в смеси 48 мл метанола и 20 мл сухого эфира с такой скоростью, чтобы эфир в реакционной колбе интенсивно кипел. После добавления дихлорида Va добавляют по каплям еще 10 мл метанола и перемешивают смесь до полного растворения натрия (3...5 ч). Реакционную массу обрабатывают водой (~250 мл), добавляя ее сначала по каплям, образовавшийся прозрачный эфирный слой отделяют, водный — экстрагируют эфиром (3 × 50 мл), эфирный раствор промывают водой (3 × 60 мл) и сушат K_2CO_3 . Отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 28,1 г (84%) 6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (VIIIa).

Б. В колбу Вюрца помещают 23 г пиразолина VII, добавляют 0,3 г мелкорастертого порошка KOH и нагревают до $200...250^\circ C$. По окончании обильного выделения газов смесь охлаждают, экстрагируют эфиром, пропускают эфирный раствор через слой Al_2O_3 и, упарив растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 14,7 г (74%) 6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (VIIIa), в расчете на основание Манниха.

6-(1-Метилциклопропил)-1,4-бензодиоксан (VIIIб) получают восстановлением металлическим натрием в метанольно-эфирной среде аналогично описанному выше восстановлению соединения Va. Из 9,0 г (0,035 моль) дихлорциклопропана Vб, 6,7 г натрия и 15 мл метанола получают 5,4 г (78%) соединения VIIIб.

Нитрование 6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (VIIIa) 55% HNO_3 в уксусном ангидриде. К нитрующей смеси, приготовленной при $-55^\circ C$ из 2,15 мл HNO_3 ($d = 1,34$) и 40 мл уксусного ангидрида при той же температуре добавляют раствор 3,5 г (0,02 моль) 6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (VIIIa) в 15 мл уксусного ангидрида. Температуру реакционной смеси повышают до

* Вещество не идентифицировали, а сразу подвергли каталитическому разложению.

-10 °С и перемешивают 2,5 ч. Реакционную массу выливают в воду, выпавшие светло-желтые кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре 3 раза водой и перекристаллизовывают из спирта. Выход 7-нитро-6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (ХІІа) 3,8 г (88%).

По аналогичной методике из 1,9 г (0,01 моль) 6-(1-метилциклопропил)-1,4-бензодиоксана (VІІІб) получают 1,6 г (66%) 7-нитро-6-(1-метилциклопропил)-1,4-бензодиоксана (ХІІб).

Нитрование 6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (VІІа) 100% HNO₃ в уксусном ангидриде. Реакцию проводят аналогично тому, как это описано для нитрования соединения VІІа 55% HNO₃ с той лишь разницей, что используют 100% (d = 1,51) HNO₃ и нитруют при -50 °С. Из 5,3 г (0,03 моль) соединения VІІа получают 5,4 г (82%) 7-нитро-6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (ХІІа).

Изомеризация 7-нитро-6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (ХІІа) под действием концентрированной H₂SO₄. К 15 мл конц. H₂SO₄ при -30 °С при перемешивании постепенно добавляют 2,2 г (0,01 моль) нитросоединения ХІІа. Температуру смеси повышают до -10 °С и перемешивают 1 ч. Реакционную массу выливают в смесь 40 г льда и 100 мл воды, выпавшие кристаллы экстрагируют хлороформом (2 × 30 мл), хлороформный раствор промывают водой до нейтральной реакции, сушат MgSO₄ и, упарив растворитель, остаток перекристаллизовывают из спирта. Получают 1,41 г (64%) 7-нитрозо-6-пропионил-1,4-бензодиоксана (XIV). ИК спектр: 1685 см⁻¹ (C=O), УФ спектр: λ_{max} 742 нм (ε = 34, N=O).

3-Этил-5,6-этилендиоксибенз[с]изоксазол (XV). К раствору 2,2 г (0,01 моль) 7-нитрозо-6-пропионил-1,4-бензодиоксана (XIV) в 40 мл этанола при 50 °С добавляют 15 мл 40% раствора бисульфита натрия. Реакционную массу перемешивают при той же температуре 1 ч, спирт отгоняют и продукт реакции экстрагируют CH₂Cl₂. Экстракт промывают водой, сушат Na₂CO₃ и, упарив растворитель, получают 1,4 г (68%) бенз[с]изоксазола XV.

Нитрование 7-нитро-6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (ХІІа) 100% HNO₃ в уксусном ангидриде проводят как описано выше, но при температуре -30 °С. Из 4,4 г (0,02 моль) нитросоединения ХІІа получают 4,7 г (88%) 7,8-динитро-6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (XVІІІ).

Изомеризация 7,8-динитро-6-циклопропил-1,4-бензодиоксана (XVІІІ) под действием концентрированной H₂SO₄. Реакцию проводят как описано для соединения ХІІа, но при 0...5 °С и в течение 2 ч. Из 2,65 г (0,01 моль) динитросоединения XVІІІ получают 1,82 г (69%) 8-нитро-7-нитрозо-6-пропионил-1,4-бензодиоксана (XIX). ИК спектр: 1690 см⁻¹ (C=O), УФ спектр: λ_{max} 744 нм (ε = 32, N=O).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабаров Ю. С., Мочалов С. С., Благодатских С. А., Левина Р. Я. // ЖОрХ. — 1970. — Т. 6. — С. 2038.
2. Шабаров Ю. С., Орецкая Т. С., Мочалов С. С. // ЖОХ. — 1974. — Т. 44. — С. 1138.
3. Шабаров Ю. С., Мочалов С. С., Степанова И. П. // ДАН. — 1969. — Т. 189. — С. 1028.
4. Федотов А. Н., Шишкина И. Н., Кутателадзе Т. Г., Мочалов С. С., Шабаров Ю. С. // ХГС. — 1987. — № 8. — С. 1063.
5. Федоров Б. С., Прибыткова Л. Г., Ганацук Н. Н. // Укр. хим. журн. — 1978. — Т. 44. — С. 545.
6. Кижнен Н. М. // ЖРФХО. — 1929. — Т. 61. — С. 781.
7. Мочалов С. С., Абдельразек Ф. М., Сурикова Т. П., Шабаров Ю. С. // ХГС. — 1980. — № 4. — С. 455.
8. Шабаров Ю. С., Мочалов С. С. // ЖОрХ. — 1973. — Т. 9. — С. 56.
9. Шабаров Ю. С., Мочалов С. С. // ЖОрХ. — 1973. — Т. 9. — С. 2044.
10. Мочалов С. С., Карпова В. В., Шабаров Ю. С. // ДАН. — 1982. — Т. 265. — С. 1398.
11. Мочалов С. С., Федотов А. Н., Сизов А. И., Шабаров Ю. С. // ЖОрХ. — 1979. — Т. 75. — С. 1425.