

Посвящается академику Б. А. Трофимову
в связи с 70-летием

О. Б. Бондаренко, А. Ю. Гаврилова, Л. Г. Сагинова, Н. В. Зык,
Н. С. Зефилов

**НОВЫЕ АСПЕКТЫ НИТРОЗИРОВАНИЯ АРИЛЦИКЛОПРОПАНОВ:
НИТРОЗИРОВАНИЕ ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ С ОБЪЕМНЫМИ
АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В МАЛОМ ЦИКЛЕ**

Впервые показано, что нитрозирование фенилциклопропанов с объемными алкильными заместителями в малом цикле протекает преимущественно с атакой катиона нитрозония по бензильному атому углерода циклопропанового кольца с промежуточным образованием алкильного карбокатиона. Наряду с изоксазолинами в реакции образуются 1,2-оксазины и *N*-оксид Δ^1 -пирролина, причем образованию последних предшествует скелетная перегруппировка.

Ключевые слова: 1-алкил-2-фенилциклопропаны, изоксазолины, 1,2-оксазины, *N*-оксид Δ^1 -пирролина, нитрозирование, скелетная перегруппировка.

Синтез изоксазолинов и изоксазолов нитрозированием арилциклопропанов становится все более удобным методом построения этих гетероциклов, чему в немалой степени способствует поиск доступных и эффективных нитрозирующих реагентов [1, 2]. При этом расширение области применения реакции с использованием таких нитрозирующих реагентов вносит новый вклад в наши представления о процессе нитроирования и превращениях самих циклопропанов.

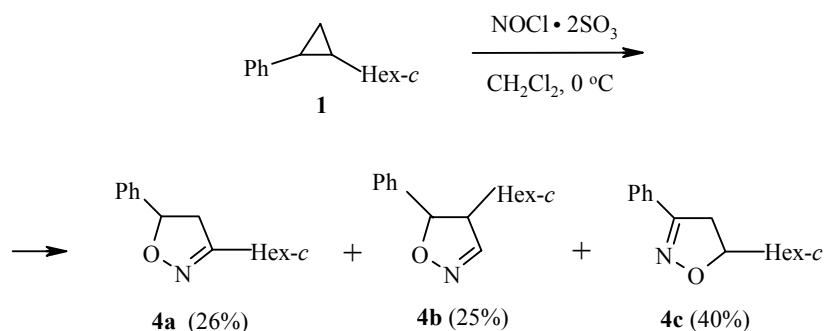
Особого внимания заслуживает региохимия реакции нитроирования арилциклопропанов, напрямую связанная с пространственным взаимодействием заместителей, находящихся в малом цикле.

Известно, что в большинстве случаев нитрозирование 1,2-дизамещенных циклопропанов приводит к образованию смеси изомерных изоксазолинов [1, 3]. Так, при нитрозировании 1-метил-2-фенилциклопропана основным продуктом реакции является 3-метил-5-фенилизоксазолин, образующийся в результате замыкания C(1)–C(2) связи, при этом наблюдается появление второго изомера, 4-метил-5-фенилизоксазолина, продукта замыкания C(1)–C(3) связи, что, вероятно, вызвано возникновением пространственных затруднений при подходе нитрозирующей частицы к малому циклу. В связи с этим нам представлялось интересным изучить нитрозирование ряда циклопропанов, содержащих объемные заместители в малом цикле. В качестве модельных субстратов нами были выбраны 1-циклогексил- (1), 1-изопропил- (2) и 1-*трет*-бутил-2-фенилциклопропаны (3).

Предполагалось, что увеличение объема заместителя в положении 2 циклопропанового кольца, приведет к снижению доли 3,5-дизамещенного изоксазолина, продукта размыкания связи C(1)–C(2), и увеличению доли соответствующего 4,5-изомера, продукта размыкания связи C(1)–C(3)

Полученный нами результат оказался неожиданным: увеличение объема заместителя в малом цикле привело не только к росту содержания 4,5-дизамещенного изоксазолина в реакционной смеси, но и появлению нетипичных продуктов нитрозирования арилциклопропанов с размыканием 1,2-дизамещенной связи и атакой катиона нитрозония по бензильному атому углерода.

Так, в случае циклопропана **1** из реакционной смеси были выделены изомерные изоксазолины **4a,b** и **4c**, причем изоксазолин **4c** оказался основным продуктом реакции. Следует отметить, что продукты нитрозирования арилциклопропанов, являющиеся результатом атаки катионом нитрозония по бензильному атому углерода малого цикла с промежуточным образованием алкильного карбокатиона до сих пор не были описаны в литературе.



Строение соединений **4a–c** определяли на основании химических сдвигов и мультиплетности сигналов в спектрах ЯМР ^1H .

В спектрах соединений **4a,c** и **4b** присутствует набор сигналов изоксазолинового кольца, соответствующий системам АВМ и АМХ соответственно. Характерным для каждого изомера является сигнал протона СНО в области 5.0–6.0 м. д. Для изомеров **4a** и **4c** он представляет собой дублет дублетов с двумя вицинальными константами порядка 8-10 Гц, при этом у изомера **4c** наблюдается усложнение сигнала протона СНО за счет взаимодействия его с протонами алкильного заместителя (дополнительная КССВ 6.8 Гц), в случае же изомера **4b** сигнал протона СНО проявляется в виде дублета. Кроме того, в спектре изомера **4b** имеется сигнал протона СН=N в слабом поле, который отсутствует у изомеров **4a** и **4c**. Химические сдвиги и мультиплетность остальных сигналов соответствуют предложенным структурам (табл. 1).

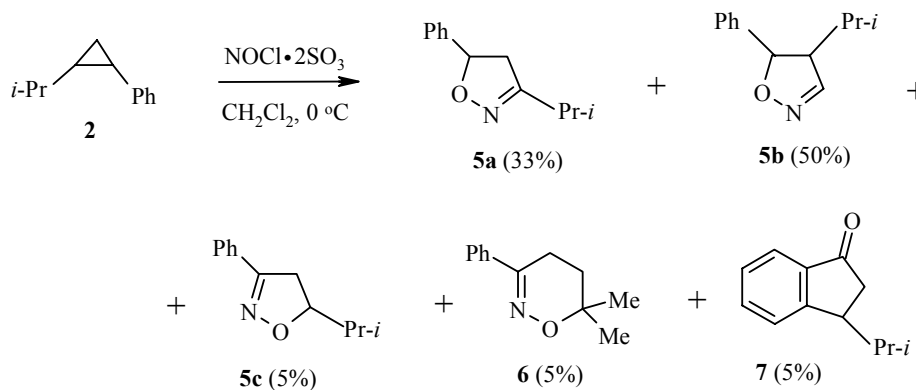
Спектры ЯМР ¹H алкилариллизоксазолинов 4a–с, 5a–с, 8a,b

Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д. (J, Гц)						Другие сигналы
	H-4	H-4'	НСО	НС=N	Ароматического кольца		
4a	2.84 (д. д., ² J = 16.5, ³ J = 7.8)	3.33 (д. д., ² J = 16.5, ³ J = 10.8)	5.46 (д. д., ³ J = 10.8, ³ J = 7.8)	–	7.29–7.40 (5H, м)	2.47 (1H, м); 1.6–1.9 (м) и 1.0–1.4 (10H, м)	
5a	2.93 (д. д., ² J = 16.8, ³ J = 8.2)	3.39 (д. д., ² J = 16.8, ³ J = 10.8)	5.55 (д. д., ³ J = 10.8, ³ J = 8.2)	–	7.31–7.40 (5H, м)	1.21 (3H, д., J = 6.8, CH ₃); 1.22 (3H, д., J = 6.8, CH ₃); 2.78 (1H, пент., J = 6.8, CH(CH ₃) ₂)	
8a	2.93 (д. д. м., ³ J = 8.0, ² J = 16.8)	3.38 (д. д. м., ³ J = 10.9, ² J = 16.8)	5.58 (д. д., ³ J = 8.0, ³ J = 10.9)	–	7.37 (5H, м)	1.61 (9H, с, 3CH ₃)	
4b	–	3.10 (т. д., ³ J = 6.5, ³ J = 1.9)	5.26 (д., ³ J = 6.5)	7.15 (д., ³ J = 1.9)	7.30 (3H, м); 7.37 (2H, м)	1.00–1.18 (3H, м); 1.20–1.30 (3H, м); 1.60–1.90 (5H, м)	
5b	–	3.12 (д. д., ³ J = 6.3, ³ J = 1.6)	5.24 (д., ³ J = 6.3)	7.14 (д., ³ J = 1.6)	7.28–7.40 (5H, м)	1.07 (3H, д., J = 6.8, CH ₃); 1.04 (3H, д., J = 6.8, CH ₃); 1.97 (1H, секст., J = 6.5, CH(CH ₃) ₂)	
8b	–	3.03 (д. д., ³ J = 5.3, ³ J = 1.9)	5.28 (д., ³ J = 5.3)	7.11 (д., ³ J = 1.9)	7.27 (3H, тр), 7.36 (2H, м)	1.05 (9H, с, 3CH ₃)	
4c	3.07 (д. д., ² J = 16.4, ³ J = 8.8)	3.30 (д. д., ² J = 16.4, ³ J = 10.6)	4.50 (д. д. д., ³ J = 10.6, ³ J = 8.8; ³ J = 6.8)	–	7.37 (3H, м); 7.64 (2H, м)	1.96 (1H, м); 1.00–1.30 (м) и 1.50–1.80 (м, 10H)	
5c	3.05 (д. д., ² J = 16.6, ³ J = 8.8)	3.33 (д. д., ² J = 16.6, ³ J = 10.6)	4.52 (д. д. д., ³ J = 10.6, ³ J = 8.8; ³ J = 6.7)	–	7.40 (3H, м) 7.69 (2H, м)	0.99 (3H, д., J = 6.6, CH ₃); 1.05 (3H, д., J = 6.6, CH ₃); 1.95 (1H, м, CH(CH ₃) ₂)	

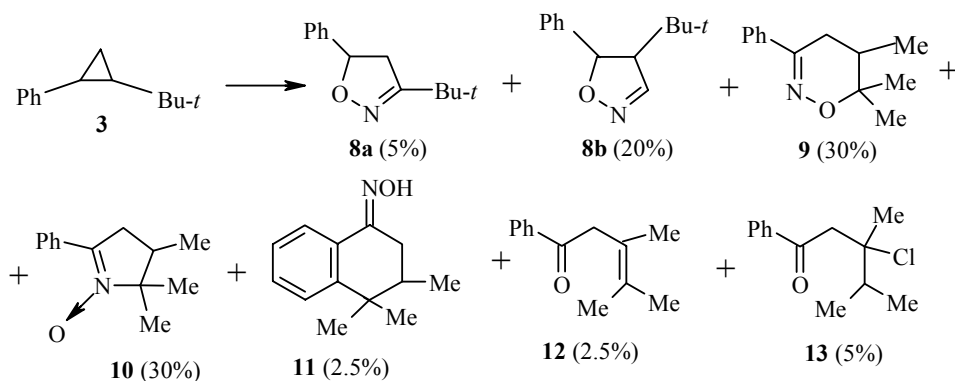
Спектры ЯМР ^{13}C изоксазолинов **4a–c**, **5a,b** и **8b**

Со- еди- нение	Химические сдвиги, δ , м. д.							Другие атомы
	CH_2 CHR	CHO	C=N	Ароматические атомы углерода				
				C-1	C(2)H, C(6)H	C(3)H, C(5)H	C-4	
4a	43.6	81.0	157.5	141.4	128.5	125.5	127.7	25.8 (3 CH_2), 26.0, 30.4, 37.25 (CH)
5a	43.3	81.3	163.1	141.4	128.7	125.7	128.0	20.1 (2 CH_3), 27.9 (CH(CH_3) ₂)
4b	63.9	83.4	147.8	141.7	128.7	125.6	127.9	26.01, 26.04, 26.20, 30.7, 31.0, 40.1 (CH)
5b	64.7	83.5	147.8	141.6	128.7	125.5	128.0	19.9 (CH_3), 20.3 (CH_3), 30.3 (CH(CH_3) ₂)
8b	69.2	81.5	145.5	142.4	125.1	128.6	127.6	27.5 (3 CH_3), 33.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$),
4c	42.5	85.8	156.4	126.2	128.7	126.6	129.9	25.7, 25.9, 26.3, 28.6, 31.9 (CH), 37.4

При нитрозировании 1-изопропил- и 1-*трет*-бутил-2-фенилциклопропанов были получены более сложные смеси продуктов реакции. В случае углеводорода **2** в качестве основных соединений были выделены изоксазолины **5a** и **5b**, при этом доля изомера **5b** в полтора раза превышала долю изомера **5a**. Образовывались также небольшие количества изоксазолина **5c**, оксазина **6** и 3-изопропилинданона-1 (**7**).



В случае углеводорода **3** было выделено лишь 5% изоксазолина **8a**, доля изоксазолина **8b** составила 20% от введенного в реакцию циклопропана, 5-*трет*-бутил-3-фенилизоксазолин среди продуктов реакции обнаружен не был. При этом основными продуктами реакции оказались соответствующий оксазин **9** (30%) и N-оксид пирролина **10** (30%). В небольшом количестве была выделена фракция, представляющая собой смесь оксима **11** и кетонов **12**, **13**.



Состав и строение соединений **6**, **7**, **9–13** устанавливали на основании данных ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Оксазин **9** был выделен в индивидуальном виде, а **6** охарактеризован в смеси с изоксазолином **5b**. Значения m/z молекулярных ионов в масс-спектрах соединений **6** и **9** составляют 189 и 203, соответственно, т. е. эти соединения являются структурными изомерами соответствующих изоксазолинов **5** и **8**. Анализ химических сдвигов и мультиплетности сигналов алифатической части спектров ЯМР ^1H указывает на изменение строения алкильного заместителя, что может быть лишь в том случае, если реакционный центр возникает у атома углерода, связанного с заместителем. Фрагментация молекулярных ионов соответствует структурам **6** и **9**.

В случае циклопропана **3** из реакционной смеси в индивидуальном виде было выделено еще одно соединение с молекулярным ионом $[\text{M}]^+$ 203, характеризующееся малым значением R_f . Характер и мультиплетность сигналов протонного спектра этого соединения идентичны оксазину **9**, при этом все сигналы сдвинуты в более слабое поле на 0.3–0.5 м. д. Мы приписываем этому соединению структуру **10**. Данные спектров ЯМР для выделенного соединения не противоречат предложенной структуре **10**.

Кетон **7** был выделен в индивидуальном виде, а оксим **11** охарактеризован в смеси с соединениями **12** и **13**. В ИК спектре соединения **7** присутствует характеристическая полоса поглощения карбонильной группы 1690 см^{-1} . В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается сигнал атома углерода $\text{C}=\text{O}$ при 198.2 м. д.

ИК спектр первой фракции, выделенной из реакционной смеси, полученной при нитрозировании углеводорода **3**, указывает на присутствие в ней соединений, содержащих оксимный фрагмент, а также карбонильную группу ($1690, 3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$). Хромато-масс-спектральный анализ смеси этих соединений с учетом мультиплетности и интегральной интенсивности сигналов протонов в спектре ЯМР ^1H позволили приписать выделенным соединениям структуры **11–13**.

В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов группы CH_2 соединений **7** и **11** имеют вид дублетов дублетов с большой геминальной КССВ ~ 17 Гц и вицинальными КССВ, лежащими в пределах 4.5–9.5 Гц. Сигнал протона Н-3 для кетона **7** и оксима **11** имеет вид мультиплета и проявляется при 2.83 и 2.22 м. д. соответственно. В случае инданона **7** он смещен в более слабое поле, так как находится в бензильном положении по отношению к

ароматическому кольцу. В кетоне **7** сохраняется фрагмент изопротильного радикала, тогда как в спектре соединения **9** наблюдаются сигналы от трех разных метильных групп, что указывает на перегруппировку углеродного скелета. Характер сигналов ароматической области спектров ЯМР ^1H и ^{13}C указывает на наличие *орто*-замещения в ароматическом кольце.

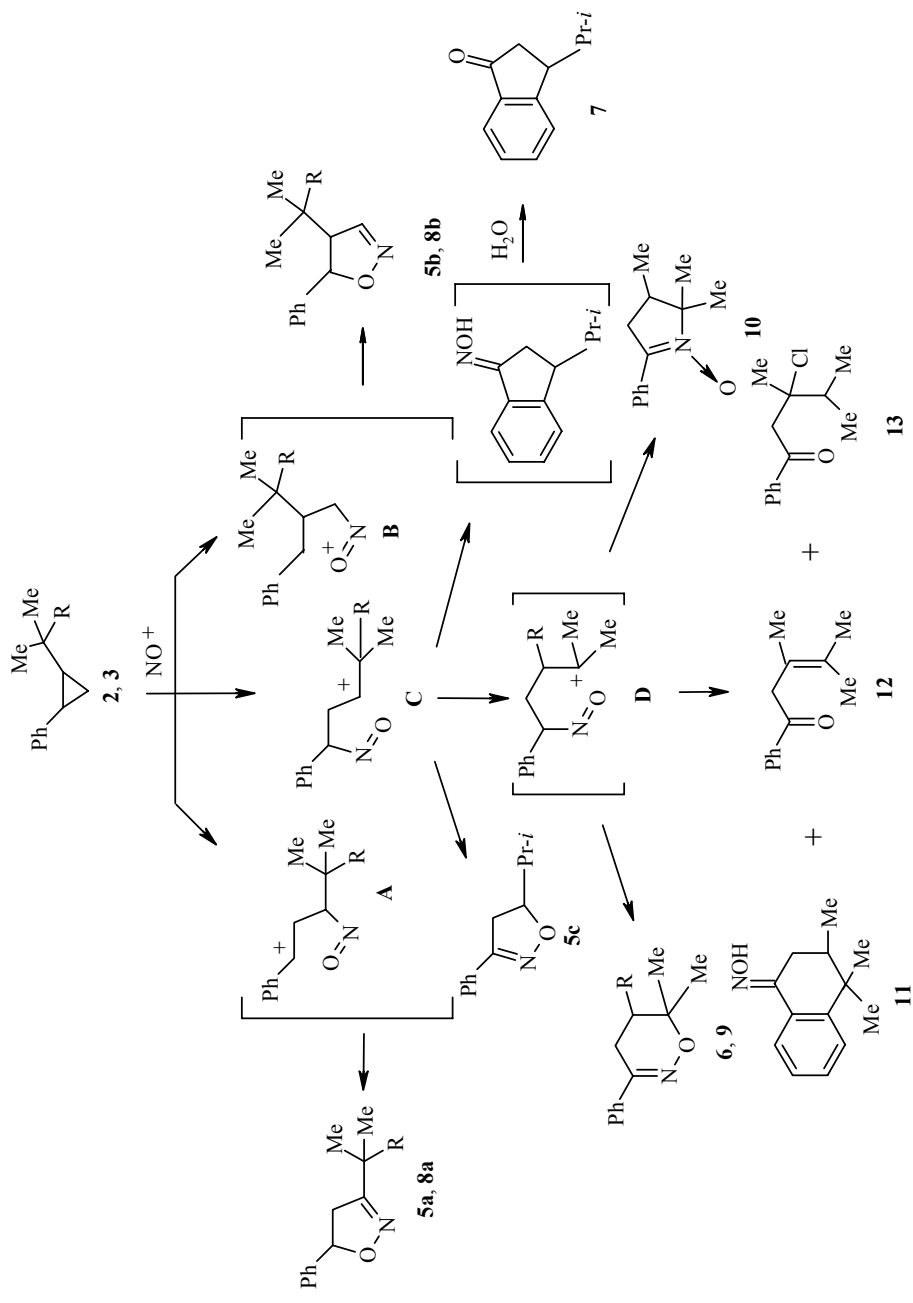
Несмотря на разнообразное строение соединений **6**, **7**, **9–13**, все они образуются в результате первоначальной атаки катиона нитрозония по бензильному атому углерода малого цикла с последующим размыканием 1,2-дизамещенной связи циклопропанового кольца и образованием карбокатионного центра (**C**). В дальнейшем возможна различная стабилизация образующегося интермедиата: с участием внутреннего нуклеофила (атом кислорода нитрозогруппы – 1,2-оксазины **6** и **9**, атом азота нитрозогруппы – N-оксид Δ^1 -пирролин **10**), внешнего нуклеофила (атом хлора – кетон **12**), элиминированием протона (непредельный кетон **13**) или электрофильной атакой карбокатионным центром ароматического кольца (кетон **7**, оксим **11**). Заметим, что в случае *трет*-бутильного радикала всем последующим превращениям предшествует скелетная перегруппировка с участием заместителя с образованием устойчивого третичного карбокатиона (**D**), аналогично гидридный сдвиг предшествует процессу циклизации при образования оксазина **6**.

Таким образом, весь спектр веществ, получающихся в результате нитрозирования углеводородов **2** и **3**, включая изоксазолины **5a,b**, **8a,b**, образующиеся из карбокатионов **A** и **B** соответственно, можно описать схемой, приведенной на с. 1572.

Из результатов проведенного исследования следует, что с увеличением объема алкильного заместителя в 1-алкил-2-фенилциклопропанах возрастает роль пространственных факторов и предпочтительной становится атака электрофила по незамещенному атому углерода малого цикла (выход 4,5-дизамещенного изоксазолина равен или существенно превосходит выход 3,5-дизамещенного изомера в случае углеводорода **1** и **2**, **3** соответственно). В ряду заместителей изопропил, циклогексил, *трет*-бутил возрастает предпочтительность атаки катиона нитрозония по бензильному атому углерода малого цикла с размыканием связи C(1)–C(2): общий выход продуктов, образующихся в результате такого превращения, составил 10, 40 и 74% соответственно. Ответ на вопрос связано ли это только с объемом заместителя или вызвано наложением влияния других факторов, требует дополнительного исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на приборе Bruker Avance 400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). ИК спектры зарегистрированы на приборе UR-20 в вазелиновом масле или тонкой пленке, масс-спектры – на хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT SSQ 7000 энергия ионизации 70 эВ, кварцевая капиллярная колонка OV-1 (25м), температурный режим: 70 (2 мин) – 20 (1 мин) – 280 °С (10 мин). Элементный анализ синтезированных соединений был выполнен на CHN-анализаторе фирмы Carlo-Erba. Температуры плавления веществ определялись в блоке в открытом капилляре. Значения R_f определялись на пластинках Silufol, в системе этилацетат–петролейный эфир, 1 : 10 (соединения **4–9**, **11–13**) и 2:1 (соединение **10**).



Исходные фенилциклопропаны **1–3** синтезируют по известным методикам разложением соответствующих пиразолинов [4] и вводят в реакцию в виде смеси *цис*-, *транс*-изомеров.

Синтез изоксазолинов из арилциклопропанов и NOCl·2SO₃ (общая методика). К суспензии 1 ммоль реагента NOCl·2SO₃ в 10 мл хлористого метилена при 0 °С добавляют эквимольное количество арилциклопропана в 2 мл хлористого метилена. Сразу же происходит частичное растворение осадка и окрашивание раствора. По окончании реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь нейтрализуют раствором соды, промывают водой. Водные фракции экстрагируют хлористым метиленом (3 × 10 мл), экстракт сушат Na₂SO₄, растворитель упаривают, продукты реакции выделяют хроматографически.

Соединения 4а–с получают в результате реакции 400 мг (2 ммоль) 1-фенил-2-циклогексилциклопропана (**1**) и 450 мг (2 ммоль) NOCl·2SO₃ в течение 2 ч при 0 °С после стандартной обработки реакционной смеси и хроматографического выделения на колонке (SiO₂ 40/100, этилацетат–петролейный эфир, 1 : 10).

5-Фенил-3-циклогексилизоксазолин (4а). Выход 134 мг (26%). *R_f* 0.40. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 229 [M]⁺ (37), 161 (89), 117 (14), 104 (100), 91 (17), 83 (8), 77 (13), 55 (13).

5-Фенил-4-циклогексилизоксазолин (4б). Выход 129 мг (25%). *R_f* 0.42. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 229 [M]⁺ (77), 186 [M–HCNO]⁺ (35), 146 [M–C₆H₁₁]⁺ (100), 130 (97), 117 (28), 107 (88), 104 (85), 91 (42), 83 (40), 55 (62).

3-Фенил-5-циклогексилизоксазолин (4с). Выход 206 мг (40%). *R_f* 0.44. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1675 (C=N), 1600. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 229 [M]⁺ (44), 146 [M–C₆H₁₁]⁺ (100), 118 (62), 104 (16), 91 (42), 77 (33), 55 (18).

Соединения 5а–с, 6 и 7 получают в результате реакции 473 мг (3 ммоль) 1-изопропил-2-фенилциклопропана (**2**) и 677 мг (3 ммоль) NOCl·2SO₃ в течение 2 ч при 0 °С после стандартной обработки реакционной смеси и хроматографического выделения на колонке (SiO₂ 40/100, этилацетат–петролейный эфир, 1 : 10).

3-Изопропил-5-фенилизоксазолин (5а). Выход 180 мг (33%). *R_f* 0.25. Найдено, %: С 76.25; Н 8.10; N 7.26. C₁₂H₁₅NO. Вычислено, %: С 76.19; Н 7.94; N 7.41.

4-Изопропил-5-фенилизоксазолин (5б). Выход 280 мг (50%). *R_f* 0.31. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 189 [M]⁺ (55), 146 [M–HCNO]⁺ (55), 131 [M–HCNO–CH₃]⁺ (100), 115 (27), 107 (51), 91 (52), 77 (36), 51 (12). Найдено, %: С 76.29; Н 7.75; N 7.65. C₁₂H₁₅NO. Вычислено, %: С 76.19; Н 7.94; N 7.41.

6,6-Диметил-3-фенил-5,6-дигидро-4Н-1,2-оксазин (6) (выделен и охарактеризован в смеси с изоксазолином **5б**). Выход 28 мг (5%). *R_f* 0.29. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.33 (6H, с, 2CH₃); 1.90 (2H, т, *J*=7.0, CH₂), 2.60 (2H, т, *J*=7.0, CH₂), 7.40 (3H_{ар.}, м), 7.74 (2H_{ар.}, м). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 15.6 (2CH₃); 19.7 (CH₂); 29.6 (CH₂); 73.83 (CO); 125.2, 128.4, 129.2 (C-4); 136.09 (C-1); 152.97 (C=N). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 189 [M]⁺ (100), 174 [M–CH₃]⁺ (72), 130 [M–CH₃–CH₃CHO]⁺ (44), 117 [PhCNCCH₂] (19), 103 [PhC=N] (63), 77 (54).

5-Изопропил-3-фенилизоксазолин (5с). Выход 25 мг (5%) (выделен и охарактеризован в смеси с кетоном **7**). *R_f* 0.40. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 189 [M]⁺ (33), 146 [M–*i*-Pr]⁺ (22), 118 (100), 104 (17), 91 (39), 77 (74), 51 (46).

3-Изопропилинданон-1 (7). Выход 26 мг (5%). *R_f* 0.42. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 2970–2890, 1690 (C=O), 1605, 1460, 1310, 1290, 775. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.12 (3H, д, *J* = 6.9, CH₃); 1.43 (3H, д, *J* = 7.0, CH₃); 2.18 (1H, м, HC(CH₃)₂); 2.43 (1H, д. д, *J* = 17.0, *J* = 7.0, CH₂); 2.83 (1H, м, *i*-Pr–CH); 2.89 (1H, д. д, *J* = 17.0, *J* = 4.5, CH₂); 7.32 (1H, д. т, *J* = 7.8, *J* = 0.6, H-6 аром.); 7.36 (1H, д, *J* = 7.8, H-4 аром.); 7.53 (1H, д. т, *J* = 7.8, *J* = 1.4, H-5 аром.); 8.03 (1H, д. д, *J* = 7.8, *J* = 1.4, H-7 аром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.3 (CH₃); 20.6 (CH₃); 35.4 (C(CH₃)₂); 39.9 (*i*-Pr–C); 43.4 (CH₂); 126.4, 126.7, 128.3, 131.6 (C_{четв.}); 133.9, 147.7 (C_{четв.}); 198.2 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 174 [M]⁺ (50), 159 [M–CH₃]⁺ (43), 132 (100), 131

(74), 115 (30), 104 (84), 91 (27), 78 (47), 51 (41). Найдено, %: С 82.89; Н 8.20. $C_{12}H_{14}O$. Вычислено, %: С 82.76; Н 8.05.

Соединения 8a,b, 9–13 получают в результате реакции 470 мг (2.7 ммоль) 1-*трет*-бутил-2-фенилциклопропана (3) и 677 мг (3 ммоль) $NOCl \cdot 2SO_3$ в течение 2 ч при 0 °С после стандартной обработки реакционной смеси и хроматографического выделения на колонке (SiO_2 40/100, этилацетат–петролейный эфир, 1 : 10). R_f 0.54.

3-трет-Бутил-5-фенилизоксазолин (8a). Выход 25 мг (5%). R_f 0.30.

4-трет-Бутил-5-фенилизоксазолин (8b). Выход 110 мг (20%). R_f 0.36. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=N), 1600. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 203 $[M]^+$ (40), 147 $[M-t-Bu]^+$ (87), 130 (100), 115 (19), 105 (15), 77 (18), 57 $[t-Bu]$ (75).

5,6,6-Триметил-3-фенил-5,6-дигидро-4Н-1,2-оксазин (9). Выход 160 мг (30%). R_f 0.32. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=N), 1595. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.06 (3H, д, $^3J = 6.8$, CH_3); 1.15 (3H, с, CH_3); 1.38 (3H, с, CH_3); 2.00 (1H, м, $CHCH_3$); 2.15 (1H, д, д, $^3J = 9.9$, $^2J = 18.2$, CH_2); 2.62 (1H, д, д, $^3J = 5.9$, $^2J = 18.2$, CH_2); 7.34 (3H_{ар}); 7.70 (2H_{ар}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.76 (CH_3); 18.82 (CH_3); 25.74 (CH_3); 27.80 (CH_2); 32.82 (CH); 77.18 ($CO(CH_3)_2$); 125.04 (C-2,3 аром.); 128.17 (C-2,3 аром.); 128.91 (C-4 аром.); 136.02 (C-1 аром.); 153.50 (C=N). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 203 $[M]^+$ (70), 188 $[M-CH_3]^+$ (5), 160 (10), 144 (36), 130 (100), 118 (84), 104 (65), 103 (58), 77 (40), 59 (28), 43 (21).

4,5,5-Триметил-2-фенил- Δ^1 -пирролин N-оксид (10). Выход 160 мг (30%). R_f 0.41. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2980–2940, 2860, 1540, 1450, 1370, 1220. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.17 (3H, д, $^3J = 6.9$, CH_3); 1.28 (3H, с, CH_3); 1.47 (3H, с, CH_3); 2.31 (1H, м, $CHCH_3$); 2.62 (1H, д, д, $^3J = 9.2$, $^2J = 16.3$, CH_2); 3.15 (1H, д, д, $^3J = 8.0$, $^2J = 16.3$, CH_2); 7.41 (3H_{ар}); 8.33 (2H_{ар}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.81 (CH_3); 19.49 (CH_3); 25.15 (CH_3); 35.17 (CH_2); 37.34 (CH); 77.59 ($NC(CH_3)_2$); 127.07 (C-2,3 аром.); 128.13 (C-2,3 аром.); 129.43 (C-4 аром.); 129.92 (C-1 аром.); 136.19 (C=N). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 203 $[M]^+$ (90), 188 $[M-CH_3]^+$ (26), 171 (12), 118 (41), 103 (100), 91 (19), 83 (45), 77 (59), 55 (31), 41 (49).

Оксим 3,4,4-триметил-3,4-дигидронафталин-1(2H)-она (11) (выделен и охарактеризован в смеси с кетонами **12** и **13**). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.07 (3H, д, $^3J = 6.9$, CH_3); 1.44 (6H, с, $2CH_3$); 2.22 (1H, м, $CHCH_3$); 2.55 (1H, д, д, $^3J = 9.5$, $^2J = 17.4$, CH_2); 2.79 (1H, д, д, $^3J = 4.5$, $^2J = 17.4$, CH_2); 7.31 (1H_{ар}); 7.47 (1H_{ар}); 7.55 (1H_{ар}); 8.04 (1H_{ар}). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 203 $[M]^+$ (33), 170 (60), 160 (19), 141 (56), 118 (100), 105 (40), 83 (34), 57 (20).

3,4,4-Триметил-1-фенилбутен-3-он (12) (выделен и охарактеризован в смеси с кетоном **13** и оксимом **11**). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.29 (6H, с, $2CH_3$); 1.59 (3H, с, CH_3); 3.13 (1H, д, $^2J = 16.5$, CH_2); 3.38 (1H, д, $^2J = 16.5$, CH_2); 7.41 (3H_{ар}); 7.68 (2H_{ар}). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 188 $[M]^+$ (5), 173 (9), 147 (81), 146 (50), 130 (100), 117 (11), 115 (24), 77 (25), 83 (43), 57 (66).

3,4,4-Триметил-1-фенил-3-хлорбутанон (13) (выделен и охарактеризован в смеси с кетоном **12** и оксимом **11**). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.99 (3H, д, $^3J = 6.84$, CH_3); 1.04 (3H, д, $^3J = 6.75$, CH_3); 1.40 (3H, с, CH_3); 2.93 (1H, д, $^2J = 16.6$, CH_2); 3.21 (1H, д, $^2J = 16.6$, CH_2); 7.41 (3H_{ар}); 7.68 (2H_{ар}). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 224 $[M]^+$ (5), 188 (53), 173 (100), 145 (61), 131 (81), 117 (26), 105 (11), 103 (11), 77 (11).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00707-а) и программы РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и химических процессов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. А. Газзаева, Ю. С. Шабаров, Л. Г. Сагинова, *ХГС*, 738 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 589 (1983)].
2. О. Б. Бондаренко, А. Ю. Гаврилова, Л. Г. Сагинова, Н. В. Зык, Н. С. Зефиоров, *Изв. АН, Сер. хим.*, 741 (2003).
3. Р. А. Газзаева, Ю. С. Шабаров, Л. Г. Сагинова, *ХГС*, 309 (1984). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **20**, 246 (1984)].
4. Н. М. Кижнер, *ЖРФХО*, **44**, 863 (1912).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва 119991, Россия
e-mail: bondarenko@org.chem.msu.ru

Поступило 30.05.2008