

## **$\beta,\beta$ -ДИНИТРОСТИРОЛЫ: СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

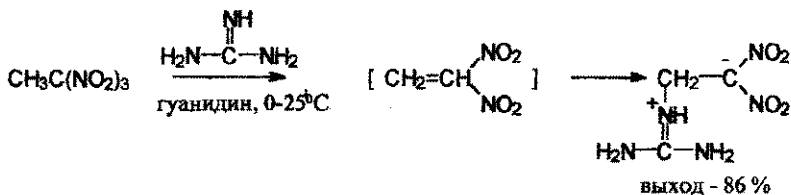
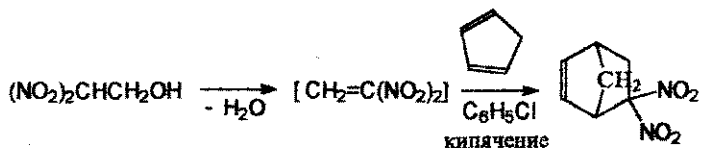
Непредельные нитросоединения - ценные интермедиаты в органическом синтезе; их высокая активность обусловлена присутствием сильной электроноакцепторной нитрогруппы, природа которой делает ее доминирующей для всех молекул, содержащих эту функцию, а также обеспечивает регио- и стереоконтроль в ряде практически важных реакций. Так, непредельные нитросоединения являются исключительно активными акцепторами в реакции Михаэля; их использование не только приводит к образованию новых С-С связей, но и обеспечивает уникальный и общий путь синтеза полифункциональных нитросоединений. Другой важный аспект - они являются мощными диенофилами в реакциях Дильса-Альдера. Реакции с участием непредельных нитросоединений успешно используются для создания целевых структур с заданным углеродным скелетом и открывают удобные пути синтеза карбо- и гетероциклических структур.

Вследствие легкости трансформации нитрогруппы в другие функциональные группы непредельные нитросоединения являются важными синтетическими предшественниками целого ряда других классов органических веществ - аминов, оксимов, карбоновых кислот и их производных и др.

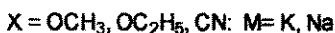
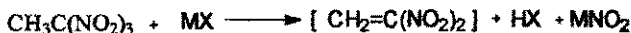
Введение в молекулы непредельных нитросоединений еще одной нитрогруппы приводит к образованию качественно новых высокореакционноспособных соединений, свойства которых изучены недостаточно. Это относится и к гем-динитростиролам. Специальный обзор, посвященный химии  $\beta,\beta$ -динитростиролов, в литературе отсутствует. Однако некоторые данные по синтезу и химическим превращениям соединений этого класса имеются в монографиях "Непредельные нитросоединения" [1] и "Химия алифатических и алициклических нитросоединений" [2].

### **1. Алифатические 1,1-динитроэтенy**

Алифатические 1,1-динитроэтенy являются высоко активными веществами и в свободном виде не выделяются. Их фиксируют в виде аддуктов реакций Дильса-Альдера [3], 1,3-диполярного циклоприсоединения [4] или Михаэля [5].



J.Meisenheimer в результате реакций 1,1,1-тринитроэтана с алкогولاتами натрия [5] и с цианидом калия [6] получил ряд солей, образование которых является результатом присоединения нуклеофила к 1,1-динитроэтилену

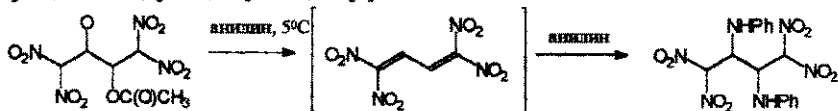


Продукт присоединения по Михаэлю образуется при взаимодействии 1,1,1-тринитроэтана с анионом малонового эфира при кипячении реакционной смеси в абсолютном этиловом спирте:



Образование производных 1,1-динитроэтилена как промежуточных продуктов предполагалось и при взаимодействии 2,2,2-тринитро-1-хлорэтана с нитрит-ионами [7].

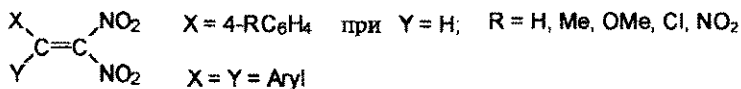
Интересный гем-динитродиен образуется, по-видимому, в процессе следующей реакции [8]:



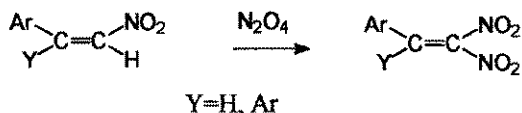
Первоначально возникающий продукт дезацилирования 1,1,4,4-тетранитро-1,3-бутадиен легко реагирует с анилином по маршруту  $\text{S}_\text{N} \text{Vin}$  процессов.

## 2. Синтез β,β-динитростирола и его замещенных

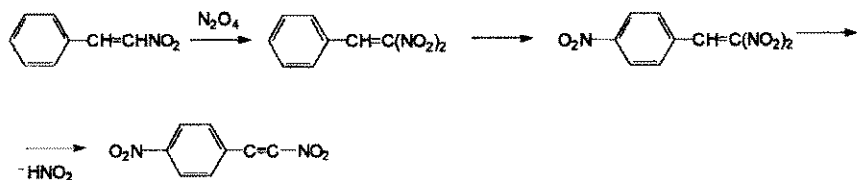
В отличие от алифатических гем-динитроэтанов β,β-динитростирола выделяются препаративно в индивидуальном виде. Это вполне устойчивые соединения.



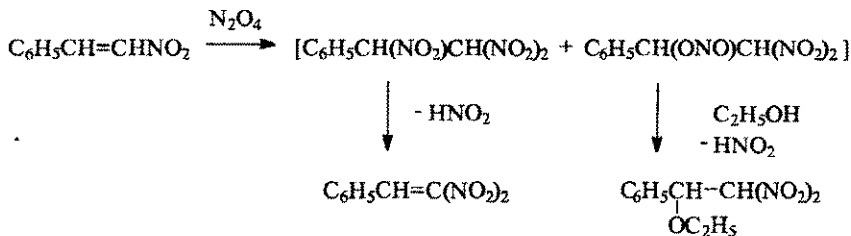
β,β-Динитростирола получают, в основном, в ходе реакции нитрования соответствующих моонитропроизводных тетраоксидом диазота:



Впервые незамещенный β,β-динитростирол был получен нитрованием β-нитростирола С.С.Новиковым с сотрудниками в 1960 г. [9]. Известно, что наличие электроакцепторных заместителей у двойной связи уменьшает ее способность к присоединению N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Так, при проведении реакции β-нитростирола с тетраоксидом диазота в эфирном растворе взаимодействие происходит очень медленно, что способствует протеканию окислительных процессов; при температуре 20-25°C в качестве единственного продукта была выделена p-нитробензойная кислота. Если же проводить реакцию при температуре ниже 18°C, то удастся выделить с незначительным выходом p-нитрофенилнитроацетилен. Реакция, по-видимому, протекает по следующей схеме:

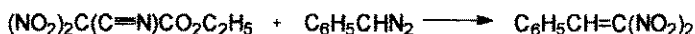


Если применить в качестве растворителя при проведении реакции CCl<sub>4</sub>, то нитрование в бензольное кольцо не идет. Основным продуктом реакции в этом случае оказывается β,β-динитростирол с выходом 39%. Кроме того, образуется этиловый эфир 1-фенил-2,2-динитроэтилового спирта:

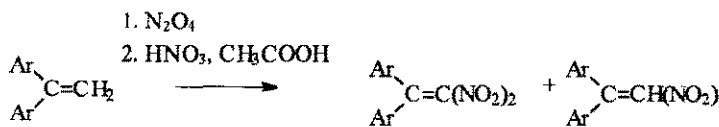


Таким образом, было показано, что наличие одной нитрогруппы у двойной связи не препятствует нормальному присоединению  $\text{N}_2\text{O}_4$ , хотя и сильно ее замедляет. Было также замечено, что наличие нитрогруппы в бензольном ядре стирола делает его неспособным к присоединению  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Так, после 12-суточного стояния раствора динитростирола с тетраоксидом азота в  $\text{CCl}_4$  практически весь динитростирол остается неизменным. Однако корейским ученым [10] удалось осуществить синтез  $\beta, \beta$ -динитростиролов на примере  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{NO}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{H, Me, OMe, Cl, NO}_2$ ) из соответствующих нитростиролов и тетраоксида азота. К сожалению, в краткой статье не указано, в каких условиях проводилась эта реакция.

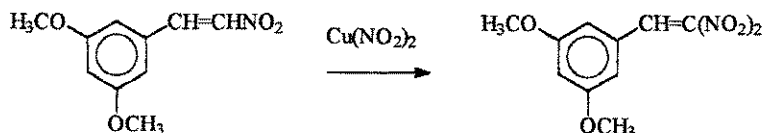
1,1-Динитро-2-фенилэтен получается с выходом 18% и в ходе взаимодействия цианодинитроэтоксикарбонилметана с фенилдиазометаном [11].



Динитростиролы с двумя арильными кольцами были получены нитрованием 1,1-диарилэтинов тетраоксидом азота или смесью азотной и ледяной уксусной кислот [12, 13]. Причем в случае использования тетраоксида азота получаются как моно-, так и динитроарилэтены; их соотношение зависит от природы арильного заместителя.



Диарилдинитроэтен образуется и при действии нитрата меди в ацетоне на 2,2-ди-(3,5-диметоксифенил)-1-нитроэтен [14].



В качестве исходных веществ для синтеза динитроарилалкенов могут быть использованы и некоторые функционально замещенные диарилэтены. Например, при действии тетраоксида диазота или смеси азотной и уксусной кислот на дифенилкарбоксиметилкарбинол или 2,2-дифенилакриловую кислоту был получен 1,1-динитро-2,2-дифенилэтен [14,16].

По-видимому, в этих случаях в процессе нитрования протекает дегидратация или декарбоксилирование.

Подводя итог сказанному, необходимо отметить, что в настоящее время 2-арил-1,1-динитроалкены получают главным образом нитрованием стиролов,  $\beta$ -нитростиролов или соединений, генерирующих стиролы в реакционной среде.

### 3. Химические свойства $\beta,\beta$ -динитростиролов.

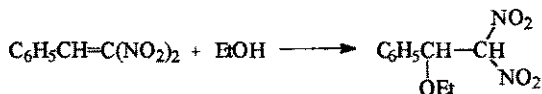
#### А. Реакции с нуклеофилами

$\beta,\beta$ -Динитростирол представляет собой весьма реакционное соединение: при кипячении его с водой образуется бензальдегид [9], при действии раствора KOH в водном диоксане происходит расщепление по связи C-C с образованием калиевой соли динитрометана [10].

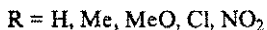
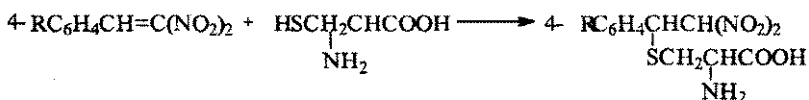
К. Yamamura с сотрудниками [17], занимаясь изучением реакции присоединения этанола по двойной связи к различным нитростиролом, заметили, что  $\beta$ -нитростиролы, у которых нитрогруппа и еще одна электроноакцепторная функция находятся у одного и того же углеродного атома, легко вступают в реакцию присоединения с этанолом без катализатора при комнатной температуре [17]. Среди различных гем-замещенных  $\beta$ -нитростиролов:



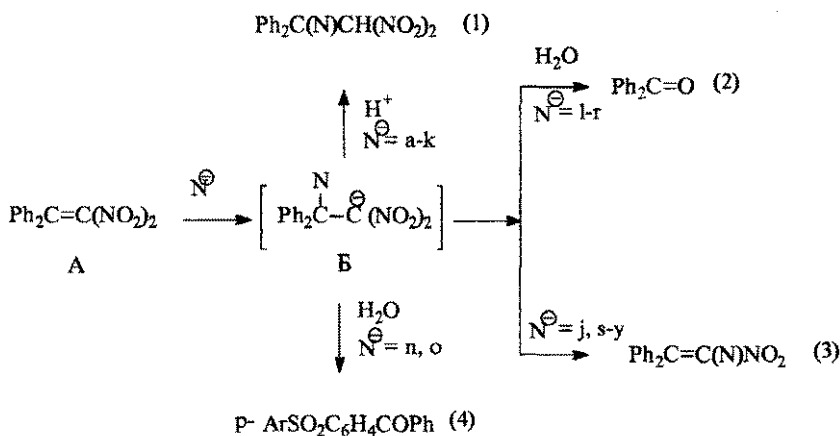
$\beta,\beta$ -динитростирол обладает самой высокой реакционной способностью при взаимодействии с этанолом. При растворении  $\beta,\beta$ -динитростирола в спирте присоединение происходит практически мгновенно:



$\beta,\beta$ -Динитростиролы легко вступают в реакцию нуклеофильного присоединения и с представителем S-нуклеофилов - L-цистеином [18]; выход продуктов составляет 60-75%.



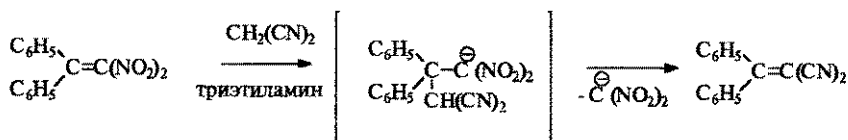
G. Russel и D. Dedolph детально изучили взаимодействие 1,1-динитро-2,2-дифенилэтена с серией различных нуклеофилов в ДМСО или ТГФ [19]. Авторы показали, что первоначально образующиеся продукты нуклеофильного присоединения (Б) могут быть выделены при использовании в качестве нуклеофилов анионов диметил- и диэтилфосфита, тиофосфита, ацетона, ДМСО, диметилсульфона, метанола, спиртового раствора цианида калия (нуклеофилы а-к, путь 1). При применении других нуклеофилов наблюдается трансформация интермедиатов (Б) в трех разных направлениях (пути 2,3,4):



a, (MeO) <sub>2</sub> PO <sup>-</sup>	j, MeO <sup>-</sup>	s, t-BuS <sup>-</sup>
b, (EtO) <sub>2</sub> PO <sup>-</sup>	k, CN <sup>-</sup>	t, PhS <sup>-</sup>
c, (MeO) <sub>2</sub> PS <sup>-</sup>	l, Me <sub>2</sub> C=NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	u, p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S <sup>-</sup>
d, (EtO) <sub>2</sub> PS <sup>-</sup>	m, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	v, p-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S <sup>-</sup>
e, MeCOCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	n, PhSO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	w, p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S <sup>-</sup>
f, Me <sub>3</sub> CCOCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	o, pMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	x, PhSe <sup>-</sup>
g, PhCOCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	p, MeCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	y, PhO <sup>-</sup>
h, MeSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	q, MeC(=S)O <sup>-</sup>	z, p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sup>-</sup>
i, MeSOCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	r, t-BuO <sup>-</sup> , EtO <sup>-</sup>	

С серией нуклеофилов (1-г) аддукты образуются, но они сразу же гидролизуются во время очистки с образованием бензофенона. Нуклеофилы типа  $t\text{-BuS}^-$ ,  $\text{ArS}^-$ ,  $\text{ArO}^-$ ,  $\text{PhSe}^-$  (j, s-y) в ДМСО реагируют по пути (3) с образованием продуктов винильного замещения  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{N})\text{NO}_2$ . Еще один своеобразный результат - образование продукта нуклеофильного ароматического замещения (путь 4) бензофенона, который образуется в ходе реакции с  $\text{ArSO}_2^-$  в ДМФА.

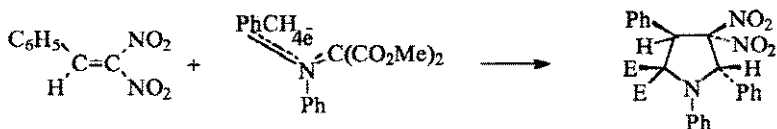
Z. Rappoport и D. Ladkani [20], изучавшие нуклеофильные реакции по углерод-углеродным кратным связям с  $\text{CN}$ -кислотами, исследовали взаимодействие 1,1-динитро-2,2-дифенилэтилена с малондинитрилом в этаноле в присутствии триэтиламина.



Эта реакция сопровождается выбросом динитрометильного аниона и завершается образованием 1,1-дифенил-2,2-дицианоэтена. Авторы констатируют, что индандион-1,3 и ацетилацетон в подобных условиях с динитродифенилэтенем не взаимодействуют по причине стерической перегруженности.

#### Б. Реакции диполярного циклоприсоединения

Реакция диполярного циклоприсоединения в ряду  $\beta,\beta$ -динитростиролов изучена лишь на одном примере [21]. Так, 1,1-динитро-2-фенилэтен, реагируя с илидом азометина, полученном при термоллизе соответствующего триазолина, образует пирролидин. Присутствие двух сильных электроноакцепторных функций ( $\text{NO}_2$ ) приводит к увеличению скорости присоединения по сравнению с мононитростиролом.



Таким образом, анализ литературных данных по химии гемдинитроэтенев показал, что простейшие 1,1-динитроэтенны алифатического ряда вследствие высокой реакционной способности в свободном виде не выделены; их фиксируют лишь в виде аддуктов реакций Дильса-Альдера или Михаэля. Ароматические гемдинитроэтенны - устойчивые кристаллические вещества, которые получают главным образом путем нитрования арилэтенев или ариlnитроэтенев. На примере отдельных представителей  $\beta,\beta$ -

динитростиролов (главным образом 1,1-динитро-2,2-дифенилэтене) исследованы их реакции с рядом O-, S-, N- и C-нуклеофилов. Отмечается повышенная активность этих электрофильных систем и легкость дальнейших трансформаций первоначально образующихся интермедиатов.

Доступность, высокая активность и оригинальность свойств  $\beta,\beta$ -динитроарилэтенов делают необходимым их систематическое углубленное изучение.

### Библиография

1. а) Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. N.Y.: John Wiley and Sons, 1994. 256 p.  
б) Перекалин В.В., Сопова А.С., Липина Э.С. Непредельные нитросоединения. Л.: Химия, 1983. 336 с.
2. Новиков С.С., Швехгеймер Г.А., Севостьянова В.В., Шляпочников В.А. Химия алифатических и ациклических нитросоединений. М.: Химия, 1974. 416 с.
3. Klager K., Kispersky J.P., Hamel E. // J. Org. Chem. 1961. Vol. 26. N 11. P. 4368-4371.
4. Фридман А.Л., Габитов Ф.А., Сурков В.Д. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. Вып. 12. С. 2457-2462.
5. Meisenheimer J. // Chem. Ber. 1903. Bd. 36. N 1. S. 434-438.
6. Meisenheimer J., Schwarz M. // Chem. Ber. 1906. Bd. 39. N 3. S. 2543-2552.
7. Borgard F.G., Seeler A.K., Noble I. // J. Org. Chem. 1966. Vol. 31. N 9. P. 2806-2811.
8. Некрасова Г.В., Липина Э.С., Поздняков В.П., Перекалин В.В. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 12. С. 2502-2507.
9. Новиков С.С., Беликов В.М., Демьяненко В.Ф., Лапшина Л.В. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. N 7. С. 1295-1296.
10. Kim T.V., Yung H., Choi W.S. // Nonglim Nonjip. 1985. Vol. 26. P. 195-199; Chem. Abstr. 1987. Vol. 107. 58577n.
11. Ладыжникова Т.Д., Тырков А.Г., Соловьев Н.А., Алтухов К.В. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 2. С. 444-445.
12. Anschutz R., Ronig E. // Ann. Chem. 1886. Vol. 233. P. 327-351; Bergman E., Engel L., Meyer H. // Chem. Ber. 1932. Bd. 65. N 1. S. 446-457.
13. Ситкин А.И., Сафиуллина О.З., Черняева Р.Ф., Николаева А.Д. // Сб. науч. тр. Казахского политех. института. 1972. N 52. С. 135.
14. Николаева А.Д., Ситкин А.И., Камай Г.К. // ЖОрХ. 1971. Т. 7. Вып. 8. С.1670-1672.
15. Mulligan P.J., La Berge S.J. // Med. Chem. 1970. Vol. 13. N 6. P.1248-1249.



16. Ситкин А.И., Сафиулина О.З., Черняева Р.Ф., Николаева А.Д. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. Вып. 2. С. 452.
17. Jamamura K., Watrai S., Kinugasa T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. Vol. 44. N 9. P. 2440-2443.
18. Kim T.-R., Kim J.-H., Choi W.-S. // Bull. Korean Chem. Soc. 1988. Vol. 9. N 3. P. 115-117.
19. Russell G.A., Dedolph D. // J. Org. Chem. 1985. Vol. 50. N 20. P. 3878-3881.
20. Rappoport Z., Ladkani D. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1974. Vol. 1. N 22. P. 2595-2601.
21. Benhaoua H., Piet J.-C., Danion-Bougot R., Carrie R. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1987. N 2. P. 325-338.