

## α,β-ДИБРОМ-β-НИТРОСТИРОЛЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ С N- и C-НУКЛЕОФИЛАМИ

Макаренко С.В., Трухин Е.В., Берестовицкая В.М.

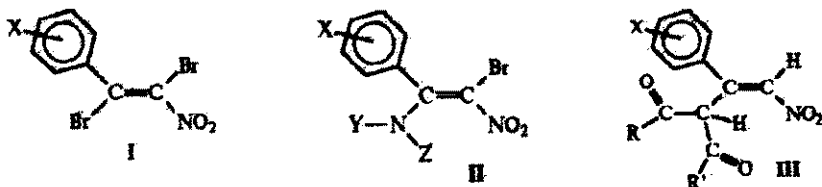
Российский государственный педагогический университет им.А.И.Герцена, С.-Петербург

Галогенорганические соединения используются практически во всех сферах промышленности и сельского хозяйства. Химия замещенных галогенэтеннов и в том числе галогеннитроэтеннов относится к важным фундаментальным направлениям современного органического синтеза.

Нами впервые получены представители нового типа галогеннитроэтеннов- α,β-дибром-β-нитростирола (I). Сочетание в их молекулах ароматического кольца, двух атомов галогена, активированной кратной связи и нитрогруппы, не только обуславливает широкий диапазон синтетических возможностей, но и придает своеобразие свойствам этих соединений по сравнению с моно-галогеннитроэтенами.

Тонкая структура стерически перегруженных молекул этих веществ (I) изучена с привлечением квантово-химических расчетов, спектральных методов (ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК и УФ спектроскопии), а также рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что молекула α,β-дибром-β-нитростирола в кристалле имеет E-конфигурацию, при этом бензольное кольцо выведено из плоскости кратной связи и атомов брома на 90°.

Осуществлены реакции дибромнитростирола (I) с аминами и СН-кислотами. Установлено, что взаимодействие дибромнитростирола (I) с первичными и вторичными аминами протекает по пути *S<sub>N</sub>Vin* замещения и приводит к бромнитроэнам (II).



X = H, *n*-Cl, *m*-NO<sub>2</sub>, *p*-NO<sub>2</sub>; NYZ- арил(циклотексил)амины, морфолин, пиперидин  
R=R'=CH<sub>3</sub>; R=CH<sub>3</sub>, R'=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R=R'=OCH<sub>3</sub>

Взаимодействие α,β-дибром-β-нитростирола (I) с СН-кислотами (ацетилацетоном, ацетоуксусным и малоновым эфирами) показало, что реакция не останавливается на стадии *S<sub>N</sub>Vin* замещения, а сопровождается восстановлением находящегося в β-положении атома брома. Выделены соответствующие замещенные β-нитроэтилдикетометана (III), которые в зависимости от СН-кислотности, степени енолизации и склонности к прототропной нитроаллил-нитровинильной изомеризации существуют в различных формах. В частности, наличие кетонной и енольной групп в продуктах с ацетилацетоном подтверждено получением хелатных соединений в реакции этих веществ с ацетатом меди.