

## НОВЫЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИЕ *гем*-ГАЛОГЕННИТРОЭТЕНЫ В РЕАКЦИЯХ С N-НУКЛЕОФИЛАМИ

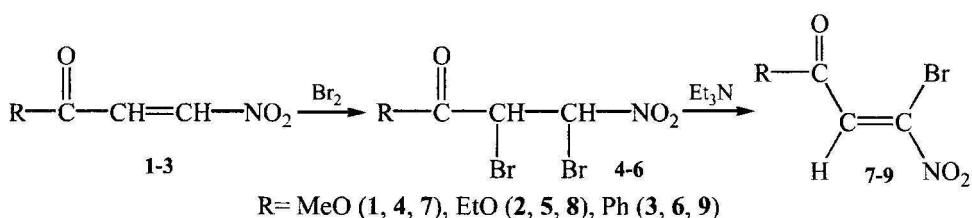
*Садиков К.Д., Смирнов А.С., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М.*

*Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена  
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48; e-mail: chemis@herzen.spb.ru*

Галогеннитроалкены представляют собой интересный класс органических веществ с богатыми синтетическими возможностями [1, 2]. Дополнительная электроноакцепторная функция, вводимая в молекулу галогеннитроалкена в вицинальное положение к нитрогруппе и атому галогена, повышает электрофильность двойной связи и *a priori* увеличивает синтетический потенциал этих соединений. Например, *гем*-галогеннитроэтилфосфонаты, впервые полученные в 1995 г., показали высокую активность в реакциях нуклеофильного присоединения и диенового синтеза, а возможность дегидрагалогенирования первоначально образующихся продуктов *AdN* позволила получить на их основе новые группы фосфорилированных нитроенаминов, нитроэтенов и других веществ [3–6].

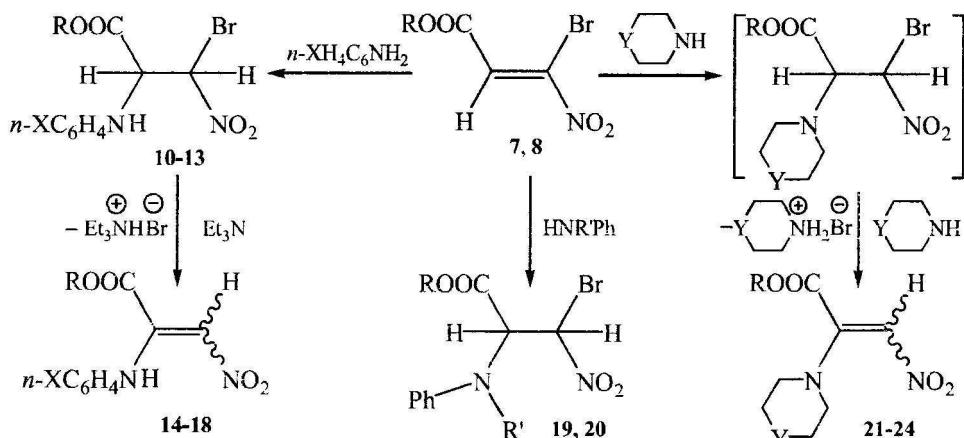
Данные о карбонилсодержащих галогеннитроалкенах в литературных источниках не обнаружены, однако, такие соединения могут представлять несомненный интерес с теоретической точки зрения. Благодаря наличию в структурах этих соединений  $\beta$ -нитрокарбонильных фрагментов их можно рассматривать также в качестве удобных реагентов для синтеза потенциально биологически активных веществ.

Нами синтезированы первые представители карбонилсодержащих *гем*-галогеннитроэтенов – метил(этил)-3-бром-3-нитроакрилаты и 2-бензоил-1-бром-1-нитроэтен. Синтез осуществлялся в две стадии путем бромирования исходных нитроэтенов (1–3), полученных по модифицированным литературным методикам [7, 8], и последующего дегидробромирования дибромидов (4–6).



Ранее неизвестные продукты присоединения брома (4–6) и функционализированные *гем*-бромнитроэтины (7–9) полностью охарактеризованы современными физико-химическими методами. При этом установлено, что *гем*-бромнитроэтины (7–9) существуют в виде Z-изомеров.

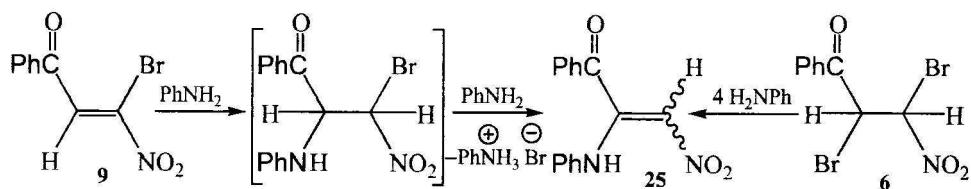
При изучении реакций *гем*-бромнитроакрилатов (7, 8) с N-нуклеофилами использовались первичные и вторичные ароматические, жирноароматические, а также алифатические амины. Взаимодействие эквимолярных количеств реагентов приводит к продуктам нуклеофильного присоединения – соответствующим арил- и арилалкиламинобромнитропропаноатам (10–13, 19, 20). Дегидрагалогенирование продуктов (10–13) в присутствии триэтиламина завершается образованием алcoxикарбонилсодержащих нитроенаминов (14–18).



$\text{R} = \text{Me}$  (7);  $\text{X} = \text{H}$  (10, 14),  $\text{Me}$  (11, 15),  $\text{Br}$  (12, 16);  $\text{R}' = \text{Et}$  (19);  $\text{R}' = \text{Ph}$  (20);  $\text{Y} = \text{O}$  (21),  $\text{CH}_2$  (23).  
 $\text{R} = \text{Et}$  (8);  $\text{X} = \text{Me}$  (17),  $\text{Br}$  (13, 18);  $\text{Y} = \text{O}$  (22),  $\text{CH}_2$  (24).

Взаимодействие изучаемых бромнитроакрилатов (7, 8) со вторичными циклическими аминами (морфолином, пиперидином) приводит сразу к нитроенаминам (21–24) с хорошими выходами (70–78%).

2-Бензоил-1-бром-1-нитроэтен (9) в реакции с избытком анилина дает нитроенамин (25), который образуется и непосредственно из дигромида (6) при его обработке четырехкратным избытком анилина.



Строение всех выделенных ариламинонитропропаноатов (10–13, 19, 20), ариламинонитроакрилатов (14–18) и их аналогов (21–24), а также 2-анилино-2-бензоил-1-нитроэтена (25) подтверждено методами ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК и УФ спектроскопии. Так, спектры ПМР соединений (10–13, 19) свидетельствуют о существовании этих веществ в виде смесей *эритро*- и *трео*-диастереомеров, а вещество (20) – стереооднородно. По данным ИК спектров нитроенамины (14–18, 21–25) представляют собой высокополяризованные системы со значительным вкладом биполярных структур, что характерно для соединений этого класса.

### Литература

- [1] Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. Conjugated Nitrocompounds. N.-Y.: J. Wiley, 1994, 256p.
- [2] Barret A.G.M. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 95.
- [3] Дейко Л.И., Ботата Ж.Э., Паперно Т.Я., Берестовицкая В.М. *ЖОХ*. **1995**, 65, 1052.
- [4] Berestovitskaya V., Vereshchagina Y., Deiko L., Sarkissyan Z. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*. **2002**, 177, 2211.
- [5] Кужаева А.А., Анисимова Н.А., Дейко Л.И., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М. *XTC*. **2003**, 264.
- [6] Берестовицкая В.М., Анисимова Н.А., Литвинов И.А., Кужаева А.А., Губайдуллин А.Т., Беркова Г.А., Криволапов Д.В., Дейко Л.И. *ЖОХ*. **2004**, 74, 574.
- [7] Shechter H., Conrad F. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 5610.
- [8] Несмиянов А.Н., Рыбин Л.В., Рыбинская М.И. *Изв. АН СССР Отд. хим. н.* **1962**, 899.