

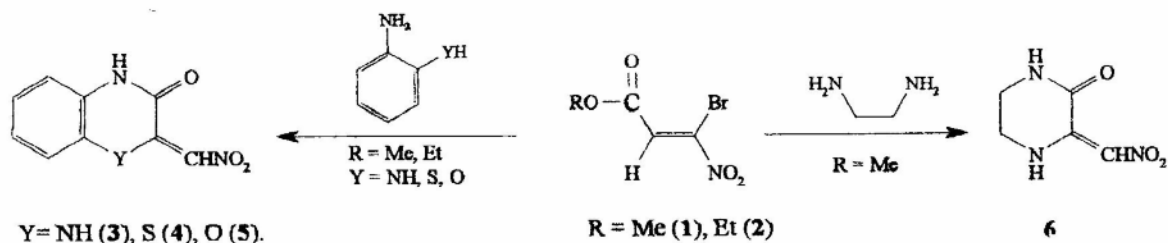
β-БРОМ-β-НИТРОАКРИЛАТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СИНТОНЫ В КОНСТРУИРОВАНИИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИАЗИНА, ТИА- И ОКСАЗИНОВ

Садиков К.Д., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М.

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

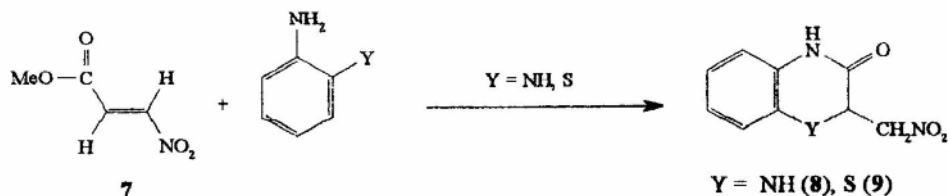
Было установлено, что алкил-3-бром-3-нитроакрилаты легко взаимодействуют с N-, S- и O-нуклеофилами (первичными и вторичными ариламинами, морфолином, пиперидином, спиртами и тиоспиртами); в результате образуются как продукты нуклеофильного присоединения по нитроэтеневой системе, так и – их последующего дегидрогалогенирования – аминонитроакрилаты [1, 2]. Представлялось целесообразным изучить поведение этих высокоактивных субстратов в реакциях с бинуклеофильными реагентами. Интерес к этим превращениям связан с возможностью формирования на их основе гетероциклических систем; действительно, по данным работы [3] даже более простые родственные изучаемым объектам структуры – бензоилакриловые кислоты способны реагировать с *o*-аминотиофенолом с образованием соединений бензотиазинового ряда.

Нами найдены условия взаимодействия алкил-*gem*-бромнитроакрилатов (1, 2) с рядом бинуклеофилов: с *o*-аминофенолом, *o*-аминотиофенолом, *o*-фенилендиамином и этилендиамином.



Оказалось, что эти реакции протекают достаточно эффективно и завершаются образованием высокоплавких кристаллических продуктов, не содержащих галогена, а именно – нитрометилзамещенных бензодиазинона (3) бензотиазинона (4), бензоксазинона (5), соответственно. По-видимому, процесс идет по пути Ad_N с последующими гетероциклизацией (за счет амин- и сложноэфирной групп) и дегидрогалогенированием, при этом в реакции участвуют три реакционных центра молекулы бромнитроакрилата.

Для сопоставления реакционной способности 3-бром-3-нитроакрилатов (1, 2) с их не содержащими галогена предшественниками, метил-3-нитроакрилат (7) был введен во взаимодействие с *o*-фенилендиамином и *o*-аминотиофенолом; в результате были получены нитрометилзамещенные бензодиазинона (8) и бензотиазинона (9).



Все изученные реакции проводились в бензольном растворе при комнатной температуре, за исключением реакции с *o*-аминофенолом, которая осуществлялась при кипячении.

Строение синтезированных соединений (3-6, 8, 9) подтверждено методами ЯМР 1H , ИК и УФ спектроскопии. По данным электронных спектров гетероциклы (3-6) представляют собой высокосопряженные системы.

- [1] Садиков К.Д., Смирнов А.С., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М. Материалы конференции «Современные тенденции органической химии», Санкт-Петербург, 2004, 38-39.
- [2] Садиков К.Д., Смирнов А.С., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М. *ЖОрХ*. 2004, 40, 1591.
- [3] Kirchner F.K., Alexander E.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 1721.