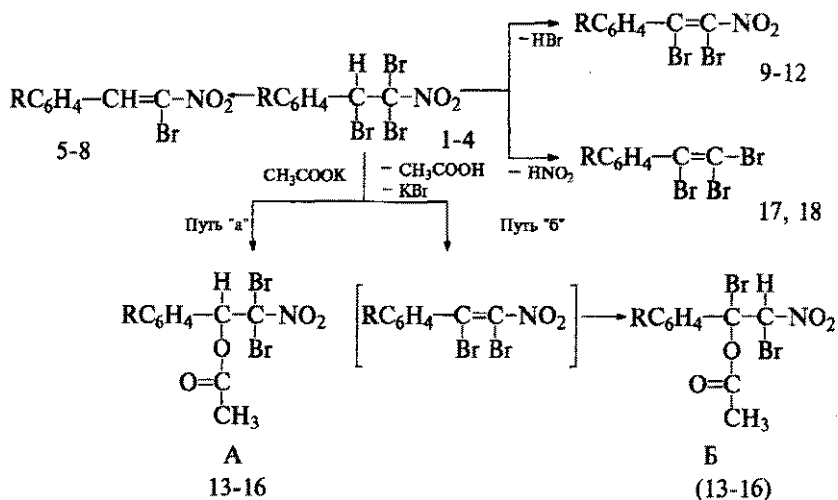


Г.А.Беркова, А.М.Прудова,  
 В.М.Берестовицкая, С.В.Макаренко, Е.В.Трухин  
 (Российский государственный педагогический университет  
 им. А.И. Герцена),  
 Дж.Макмиллан  
 (University of Northern Iowa, USA)

## ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ АЦЕТОКСИДИБРОМНИТРОАРИЛЭТАНОВ

Трибромнитроарилэтаны представляют интерес с теоретической точки зрения как представители полигалогеннитроалканов, а также в прикладном аспекте - в качестве исходных для получения галогеннитроэтанов - удобных синтонов, использующихся для конструирования органических соединений различных классов, например, производных циклопропана, фурана, индола, тетрагидрокумарана и других [1,2].

В предыдущих исследованиях [3-5] нами было показано, что трибромнитроарилэтаны (1-4) исключительно чувствительны к природе воздействующих на них оснований. При действии азотистых оснований (триэтиламин, пиридин, N,N-диметиламин) и роданистого калия наблюдается дебромирование, приводящее к образованию известных β-бром-β-нитростиролов (5-8) [1,2].



R = H (1,5,9,13,17), p-Cl (2,6,10,14), m-NO<sub>2</sub> (3,7,11,15),  
 n-NO<sub>2</sub> (4,8,12,16,18)

При обработке спиртовым раствором едкого кали происходит гидрогалогенирование и частично денитрация, завершающиеся образованием  $\alpha,\beta$ -дибром- $\beta$ -нитростиролов (9-12) и трибромстиролов (7,18).

При взаимодействии с ацетатом калия трибромнитро-арилэтаны образуют ацетоксидибромнитроарилэтаны, однако в зависимости от маршрута реакции «а» или «б»- выделенные продукты могут иметь структуру «А» или «Б».

Целью настоящего исследования явилось изучение строения ацетоксидибромнитроарилэтанов спектральными методами.

В ИК спектрах соединений (13-16) имеются полосы поглощения, характерные для карбонильной группы при  $1760\text{ см}^{-1}$ , а также полосы, отвечающие антисимметричным ( $1580\text{-}1590\text{ см}^{-1}$ ) и симметричным ( $1325\text{-}1355\text{ см}^{-1}$ ) валентным колебаниям несопряженной нитрогруппы. Сопряженная с фенильным кольцом нитрогруппа в соединениях (15-16) прописывается при  $1530\text{-}1540\text{ см}^{-1}$  и  $1310\text{-}1340\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах ПМР соединений (13-16) присутствуют сигналы протонов всех структурных фрагментов (фенильные и метиновые протоны, а также метильные протоны ацетокси-группы). Синглеты в области 6,42-6,78 мд, присутствующие на всех четырех спектрах ацетоксипроизводных, отражают наличие атома водорода у насыщенного атома углерода в присутствии сильных акцепторов (табл.).

Однако данные ИК- и ПМР- спектроскопии, рассмотренные выше, не позволяют однозначно отнести полученные ацетоксипроизводные (13-16) к одной из структур (А или Б).

Для доказательства строения ацетоксипроизводных (13-16) проводилось исследование этих веществ современными методами ЯМР-спектроскопии.

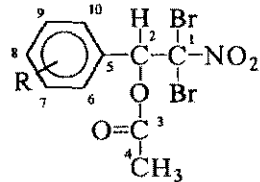
Анализ данных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  сводится к отнесению сигналов атомов  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^2$ . При этом для структуры А следует ожидать более слабополюное проявление сигнала атома углерода  $\text{C}^1$  по сравнению с  $\text{C}^2$ , как результат совместного действия трех акцепторов.

Ключевым моментом в отнесении структур А и Б является наличие атома водорода либо у атома  $\text{C}^2$  (структура А), либо у атома  $\text{C}^1$  (структура Б).

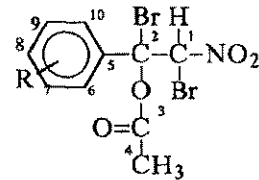
При снятии спектра ЯМР- $^{13}\text{C}$  без развязки по протонам для сильнополюного сигнала 79.14 м.д. наблюдается спин-спиновое взаимодействие  $J_{\text{CH}} = 142\text{ Гц}$ , а слабополюный сигнал не имеет расщепления. Это соответствует структуре А. Использование специальных методик ЯМР-спектроскопии подтверждает этот вывод.

Спектральные характеристики ацетоксидибромнитроарилэтанов (13-16)

Структура А



Структура Б



46

N	R	Спектр ПМР, $\delta$ , м.д. (CDCl <sub>3</sub> )			Спектр ЯМР <sup>13</sup> C, $\delta$ , м.д. (CDCl <sub>3</sub> )									
		CH <sub>3</sub>	CH	Ar	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>10</sup>
13	H	2.25	6.70	7.40; 7.60	90.92	80.27	168.76	21.45	133.21	130.20	129.38	131.10	129.38	130.20
14	<i>n</i> -Cl	2.04	6.42	6.42										
15	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	2.15	6.78	7.60; 7.98	90.33	79.14	168.58	21.44	135.5	136.33	148.98	130.28	125.10	126.01
16	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	2.10	6.76	7.80; 8.38	90.07	79.27	168.55	21.41	140.0	124.30	131.36	149.84	131.36	124.10

По данным DEPT-эксперимента с селективным переносом заселенности в рамках методики АРТ [5] для водородосодержащего атома углерода C<sup>2</sup> (79.14 м.д.) был получен сигнал с положительной интенсивностью. Сигнал при 90.33 м.д., отнесенный нами к резонансу атома C<sup>1</sup> структуры А, имел обратную интенсивность, что подтверждает отсутствие при нем атома водорода.

Двумерный COSY-эксперимент в случае гомоядерной спектроскопии [5] подтверждает расположение атома водорода у  $\alpha$ -углеродного атома по отношению к бензольному кольцу. Это определяется по наличию кросс-пика, соответствующего дальнему спин-спиновому взаимодействию между атомом водорода у атома C<sup>2</sup> структуры А и водородом в орто-положении бензольного кольца через четыре связи. В условиях одномерного спектра это взаимодействие не проявляется.

Особенно убедительные результаты для доказательства строения ацетоксидибромарилэтанов дает гетероядерная корреляционная спектроскопия (так называемый HETCOR- эксперимент) [5]. При регистрации спектра применяется широкополосная протонная развязка, при которой отсутствует структура мультиплетов. В то же время координата протонного спектра содержит частоты линий, вызванных спин-спиновым взаимодействием с гетероядром. HETCOR-эксперимент позволяет четко идентифицировать непосредственно связанные между собой углеродные и водородные атомы. На спектре, полученном для соединения (16), обнаружено взаимодействие атома водорода в спектре ПМР как корреляция с сигналом атома C<sup>2</sup> (79.27 м.д.) структуры А.

Таким образом, анализ спектров ЯМР <sup>13</sup>C при снятии без развязки по протонам, а также использование различных методик ЯМР-спектроскопии (DEPT, COSY, HETCOR) позволило отдать предпочтение структуре А, то есть при взаимодействии тригалогеннитроарилэтанов с ацетатом калия происходит замещение бензильного атома галогена на ацетокси-группу с образованием одного структурного изомера, а именно - 2-ацетокси-1,1-дибром-1-нитро-2-арилэтана.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометре UR-20 при концентрации 40 мг/мл в области частот призм NaCl и LiF в хлороформе.

Спектры ЯМР записаны на спектрометре General Electric, модель QE300 (300МГц) в CDCl<sub>3</sub>.

**2-Ацетоук и-1,1-дибром-1-нитро-2-фенилэтан (13).** Выход 72%. Т. пл. 69-70 °С (из этанола). Найдено, %: С 32.74, 32.75; Н 2.48, 2.50; N 3.93, 3.92.  $C_{10}H_9Br_2NO_4$ . Вычислено, %: С 32.69; Н 2.45; N 3.81.

**2-Ацетокси-1,1-дибром-1-нитро-2-(л-хлорфенил)этан (14).** Выход 78%. Т. пл. 113-114 °С (из этанола). Найдено, %: С 29.91, 29.92; Н 1.98, 2.01; N 3.50, 3.49.  $C_{10}H_8Br_2ClNO_4$ . Вычислено, %: С 29.92; Н 2.00; N 3.50.

**2-Ацетокси-1,1-дибром-1-нитро-2-(л-нитрофенил)этан (15).** Выход 56%. Т. пл. 125-126 °С (из этанола). Найдено, %: С 29.59, 29.62; Н 2.05, 2.01; N 6.93, 6.94.  $C_{10}H_8Br_2N_2O_6$ . Вычислено, %: С 29.56; Н 1.97; N 6.90.

**2-Ацетокси-1,1-дибром-1-нитро-2-(л-нитрофенил)этан (16).** Выход 71%. Т. пл. 161-162 °С (из этанола). Найдено, %: С 29.54, 29.56; Н 1.99, 2.01; N 6.89, 6.91.  $C_{10}H_8Br_2N_2O_6$ . Вычислено, %: С 29.56; Н 1.97; N 6.90.

### Библиография

1. Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. N.Y.: John Wiley and Sons, 1994. 256 p.
2. Сопова А.С., Перекалин В.В., Лебеднова В.М., Юрченко О.И. // ЖОХ. 1964. Т. 34. С. 1185-1186.
3. Макаренко С.В., Трухин Е.В., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 7. С. 1112-1113.
4. Макаренко С.В., Трухин Е.В., Кузнецова К.В., Берестовицкая В.М. // Материалы I региональной научной конференции по органической химии. Липецк: ЛГПИ, 1997. С. 26.
5. Берестовицкая В.М., Бельский В.К., Макмиллан Дж.Г., Макаренко С.В., Трухин Е.В. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 5. С. 835-841.
6. Дэрроум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. С. 188-209, 349-359.