

С.В.Макаренко, Е.В.Трухин

(Российский государственный педагогический университет
им. А.И.Герцена),

С.В.Бортников

(Хакасский государственный университет
им. Н.Ф.Катанова, г. Абакан)

β-БРОМ-β-НИТРОСТИРОЛЫ В РЕАКЦИЯХ С АМИНАМИ

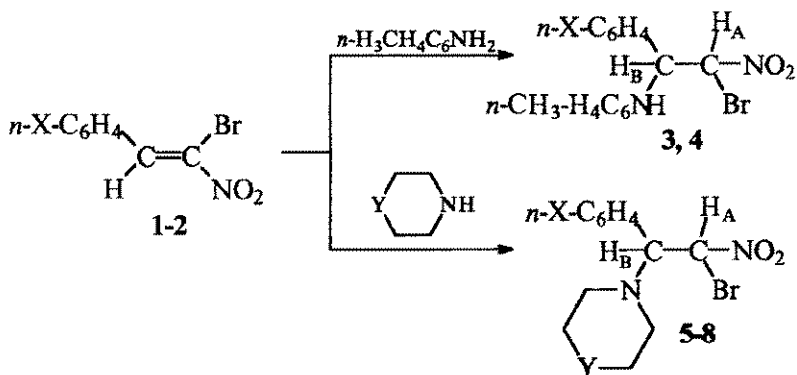
Галогеннитроэтенy представляют большой интерес в связи с их широкими синтетическими возможностями, открывающими пути получения различных функционально замещенных нитроэтанов, нитроэтанов, нитроенаминов, карбо- и гетероциклических систем [1,2]. Изучение химии этих соединений имеет важное значение как для теоретической, так и для практической органической химии, поскольку среди галогеннитроалкенов и продуктов, получающихся на их основе, найдены перспективные биологически активные и технически ценные вещества.

Так, например, по данным работ [3-6] представитель β-галоген-β-нитростиролюв - 1-бром-1-нитро-2-(*n*-хлорфенил)этен проявляет сильные фунгицидные, акарицидные, а также другие виды биологической активности [7, 8]. Хлорфенильный заместитель является составной частью молекул медико-биологического назначения: баклофена, аминазина, этапиразина и др. [9, 10].

Конкретной задачей настоящей работы явилось изучение ранее не исследованной реакции 1-бром-1-нитро-2-(*n*-хлорфенил)этена с аминами и проведение анализа строения вновь синтезированных и полученных ранее на основе 1-бром-1-нитро-2-фенилэтена продуктов спектральными методами. Отметим, что в 20-30-е годы нашего столетия D.E. Worrell [11] и J. Loevenich [12] вводили β-бром-β-нитростирол в реакции с серией аминов: анилином, *o*-, *m*-, *p*-толуидином, *m*-нитроанилином, бензидином, 2-нафтиламином, дифениламином, фенилгидразином и пиперидином, однако, им удалось выделить препаративно продукты присоединения лишь с *p*-толуидином, фенилгидразином и пиперидином, причем продукт с последним амином был зафиксирован в виде гидрохлорида. В реакциях с остальными аминами продукты не были выделены, так как они, по мнению авторов, образовавшись в реакционной смеси, претерпевали сразу же расщепление до азометинов и бромнитрометана.

Учитывая выше сказанное, представлялось целесообразным попытаться не только ввести в реакции с аминами 1-бром-1-нитро-2-(*n*-хлорфенил)этен, но и повторить литературные синтезы с 1-бром-1-

нитро-2-фенилэтаном. В качестве аминов были выбраны *n*-толуидин, пиперидин и морфолин.



X = Cl (1, 3), H (2, 4); X = Cl: Y = CH₂ (5), O (7); X = H: Y = CH₂ (6), O (8)

Физико-химические характеристики 1-бром-1-нитро-2-*n*-толуидино(морфолино, пиперидино)-2-фенилэтанов (3-8)

№	Выход, %	T _{пл.} , °C	Спектр ПМР, δ, м.д. (CDCl ₃)				ИК спектр, ν, см ⁻¹ (CHCl ₃)	
			H _A	H _B	CH ₂	C ₆ H ₄	ν _{ас} NO ₂	ν _с NO ₂
3	52	83-84	6.13	5.08	-	6.67-7.16	1567	1350
4	55	90-91	6.04	5.01	-	6.62-7.11	1570	1357
5	75	84-86	6.2	4.29	1.3 2.2	7.07		
6	82	76-79	6.2	4.3	1.4 2.26	7.08		
7	65	96-97	6.19	4.29	2.29 3.48	7.06	1567	1360 1350
8	97	112-113	6.23	4.3	2.31 3.48	7.12	1567	1363 1350

Оказалось, что *гем*-бромнитростирола (1, 2) легко присоединяют амины при смешении эквимолекулярных количеств исходных реагентов при 0°C, как правило, в течение нескольких десятков минут; в результате образуются продукты (3-8), которые устойчивы в течение 2-3 суток, а при дальнейшем хранении при комнатной температуре они постепенно разлагаются. Наиболее стабильными оказались вещества, полученные в результате реакций соединений (1, 2) с *n*-толуидином и морфолином (3, 4, 7, 8).

Физико-химические характеристики всех полученных соединений (3-8) подтверждают принятые структуры (таблица) и свидетельствуют об их стереоднородности. В их спектрах ПМР присутствуют сигналы протонов всех структурных фрагментов. Так, например, в спектре соединения (4) сигналы, отвечающие метиновым протонам H_A и H_B, прописываются в виде дублетов при 6.04 и 5.01 м.д., метильные протоны проявляются при 2.11 м.д., протон аминогруппы - при 4.16 м.д., а протоны фенильных колец в области 6.62-7.11 м.д.

ИК спектры соединений (3-8) содержат полосы антисимметричных (1567-1570 см⁻¹) и симметричных (1350-1363 см⁻¹) колебаний несопряженной нитрогруппы; полосы поглощения аминогруппы в спектрах соединений (3,4) лежат в пределах 3440-3420 см⁻¹ и 3645 см⁻¹.

Следовательно, данные литературы, касающиеся соединений (4, 6 [11, 12]) и (8 [13])* , а также собственные исследования свидетельствуют о том, что *гем*-галогеннитроэтенy реагируют с первичными ароматическими и вторичными алифатическими аминами в очень мягких условиях: при 0°C в спиртовом или эфирном растворах, при этом образуются продукты *AdN* присоединения с высокими выходами. Однако, получающиеся замещенные амино-нитрогалогенэтаны являются в большинстве случаев неустойчивыми веществами. Причинами их нестабильности могут быть внутримолекулярные взаимодействия при участии амина и нитрогруппы, приводящие к образованию внутренних солей, а также легкость расщепления до соответствующих азометинов и бромнитрометана.

Таким образом, в результате выполненного исследования надежно охарактеризовано строение аминонитрогалогенэтанов спектральными методами, расширен ряд этих соединений, а также подтверждены мягкость условий их синтеза из β-бром-β-нитростировла и нестабильность при хранении.

*Соединение (8) было получено авторами работы [13] путем заместительного аминирования 1,2-дибром-1-нитро-2-фенилэтана.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений (3-8) записаны на спектрометре Spесord 75IR в области частот призм NaCl, KBr и LiF в растворе хлороформа. Спектры ПМР соединений (3-8) (в CDCl₃) получены на спектрометре Tesla BS 487C (80 МГц), внутренний стандарт - ГМДС.

1-Бром-1-нитро-2-(*n*-хлорфенил)этан (1) и 1-бром-1-нитро-2-фенилэтан(2) синтезированы по методикам [14], [15], соответственно.

1-Бром-1-нитро-2-(*n*-толуидино)-2-(*n*-хлорфенил)этан (3). К суспензии 1.38 г (0.005 моль) 1-бром-1-нитро-2-(*n*-хлорфенил)этена (1) в 2.2 мл этанола при перемешивании и охлаждении до 0°C прикапывали раствор 0.5 г (0.005 моль) *n*-толуидина в 0.9 мл этанола. Происходит постепенное растворение исходного *gem*-бромнитростирола, реакционная смесь изменяет окраску от желтой до ярко-оранжевой. Реакционную смесь выдерживали 15 мин при указанной температуре, происходит выпадение осадка, который отфильтровали и получили 0.5 г (52%) оранжевых игольчатых кристаллов 1-бром-1-нитро-2-(*n*-толуидино)-2-(*n*-хлорфенил)этана (3), т. пл. 83-84°C (из гексана). Найдено, %: С 48.69, 48.73; Н 3.92, 3.88; N 7.62, 7.61. C₁₅H₁₄BrClN₂O₂. Вычислено, %: С 48.70; Н 3.79; N 7.58.

1-Бром-1-нитро-2-(*n*-толуидино)-2-фенилэтан (4) получали по методике синтеза вещества (3), но при длительности выдержки реакционной смеси 6 ч. Выход 1-бром-1-нитро-2-(*n*-толуидино)-2-фенилэтана (4) (52%), т. пл. 94-95°C (из этанола) /лит. т. пл. 107-108°C (из этанола), выход 98% [11]/. Найдено, %: С 53.81, 53.80; Н 4.87, 4.84; N 8.39, 8.38. C₁₅H₁₅BrN₂O₂. Вычислено, %: С 53.75; Н 4.51; N 8.36.

1-Бром-2-морфолино-1-нитро-2-(*n*-хлорфенил)этан (5). К суспензии 0.79 г (0.003 моль) 1-бром-1-нитро-2-(*n*-хлорфенил)этена (1) в 1.2 мл диэтилового эфира при постоянном перемешивании и охлаждении до 0°C прикапывали раствор 0.33 мл (0.33 г, 0.0038 моль) морфолина в 0.4 мл диэтилового эфира. Происходит растворение исходного *gem*-бромнитростирола и выпадение белого аморфного осадка. Реакционную смесь выдерживали при указанной температуре 5 мин, выпавший осадок отфильтровали и получили 0.682 г (65%) 1-бром-2-морфолино-1-нитро-2-(*n*-хлорфенил)этана (5), т. пл. 96-97°C (из гексана). Найдено, %: С 41.02, 41.03; Н 4.47, 4.48; N 8.32, 8.32. C₁₂H₁₄BrClN₂O₃. Вычислено, %: С 41.20; Н 4.01; N 8.01.

1-Бром-2-морфолино-1-нитро-2-фенилэтан (6) получали по методике синтеза соединения (5) с выдержкой реакционной смеси в течение 10 мин. Выход 1-бром-2-морфолино-1-нитро-2-фенилэтана (6) (97%), т. пл. 110-111°C (из гексана) /лит. т. пл. 119-120°C, выход 73% [13]/. Найдено, %: С 45.80, 45.79; Н 4.79, 4.81; N 8.95, 8.95. C₁₂H₁₅BrN₂O₃. Вычислено, %: С 45.70; Н 4.76; N 8.89.

1-Бром-1-нитро-2-пиперидино-2-(*n*-хлорфенил)этан (7). К раствору 2.63 г (0.01 моль) 1-бром-1-нитро-2-(*n*-хлорфенил)этена (1) в 4 мл диэтилового эфира при постоянном перемешивании и охлаждении до 0°C прикапывали по каплям 1.25 мл (1.11 г, 0.013 моль) пиперидина. Реакционную смесь выдерживают при указанной температуре 10 мин, происходит выпадение осадка, который отфильтровали и получили 2.66 г (75%) 1-бром-1-нитро-2-пиперидино-2-(*n*-хлорфенил)этана (7), т. пл. 84-86°C (из гексана). Найдено, %: С 44.97, 44.98; Н 4.77, 4.76; N 8.12, 8.10. $C_{13}H_{16}BrClN_2O_2$. Вычислено, %: С 44.89; Н 4.60; N 8.06.

1-Бром-1-нитро-2-пиперидино-2-фенилэтан (8) получают по методике, аналогичной синтезу вещества (7) с выдержкой реакционной смеси 5 мин. Выход 1-бром-1-нитро-2-пиперидино-2-фенилэтана (8) (82%), т. пл. 78-79°C (из гексана) /лит. т. пл. 73°C [12]. Найдено, %: С 49.92, 49.89; Н 5.50, 5.55; N 8.89, 8.91. $C_{13}H_{17}BrN_2O_2$. Вычислено, %: С 49.80; Н 5.40; N 8.95.

Библиография

1. Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. Conjugated Nitro Compounds. N.Y.: John Wiley and Sons, 1994. 256 p.
2. Barrett A.G.M. // Chem. Soc. Rev. 1991. Vol. 20. N 1. P. 95-127.
3. Пат. 621162 (1990). США // С.А. 1992. Vol. 117. 131058g.
4. Пат. 89/125370 (1989). Япония // С.А. 1991. Vol. 114. 201753u.
5. Пат. 7300 (1960). Япония // С.А. 1961. Vol. 55. 4870c.
6. Ефремова И.Е., Трухин Е.В., Каневская И.Г., Берестовицкая В.М. // Синтез, строение и химические превращения соединений азота: нитросоединений, аминов и аминокислот. СПб.: Образование, 1993. С. 54-58.
7. Dore I.C., Viel C. // Farmaco Ed. Sci. 1975. Vol. 30. N 2. P. 81-109.
8. Yajima Y., Yoshida T., Hayakawa T., Tago K. // Kitasato Arch. Exp. Med. 1957. Vol. 30. P. 99-106.
9. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М.: Медицина, 1973. С. 268-289.
10. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Ч. 1. М.: Медицина, 1988. С. 122.
11. Worrell D.E. // J. Am. Chem. Soc. 1921. Vol. 43. N 1. P. 919-925.
12. Loevenich J. // Chem. Ber. 1930. Bd. 63. N 1. S. 636-646.
13. Southwick Ph.L., Christoman D.R. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 3. P. 629-632.
14. Трухин Е.В., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 1. С. 72-80.
15. Prieb V. // Lieb. Ann. Bd. 225. N 2. S. 319-329.