

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ β,β -ДИНИТРОСТИРОЛОВ С СН-КИСЛОТАМИ

E.A. Шеремет, Е.В. Трухин, М.С. Масалович, В.М. Берестовицкая

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, E-mail: kohrgpu@yandex.ru*

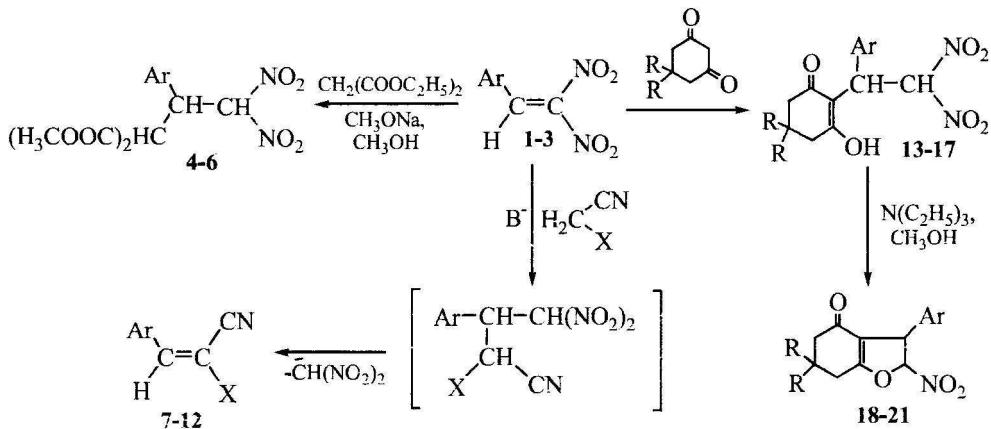
Нитросоединения относятся к числу веществ, представляющих несомненный теоретический интерес и ценных в прикладном аспекте. Это одновременно и «разрушители» и «созидатели»; они широко применяются как энергоемкие соединения в качестве взрывчатых веществ и компонентов ракетных топлив; на их основе получают лекарственные средства, фрагменты простагландинов, антибиотиков [1].

Яркими представителями сопряженных нитроэтенов являются β,β -динитростиролы. Эти высокоелектронодефицитные системы могут рассматриваться, как перспективные реагенты при конструировании структур с заданными свойствами [2].

В рамках изучения закономерностей химического поведения β,β -динитростиролов нами изучены их реакции с серией типичных СН-кислот, отличающихся константой кислотности и степенью енолизации, а именно – с малоновым, циануксусным эфирами, малонодинитрилом, а также с представителями циклических β -дикетонов – димедоном, дигидрорезорцином и 1,3-индандионом.

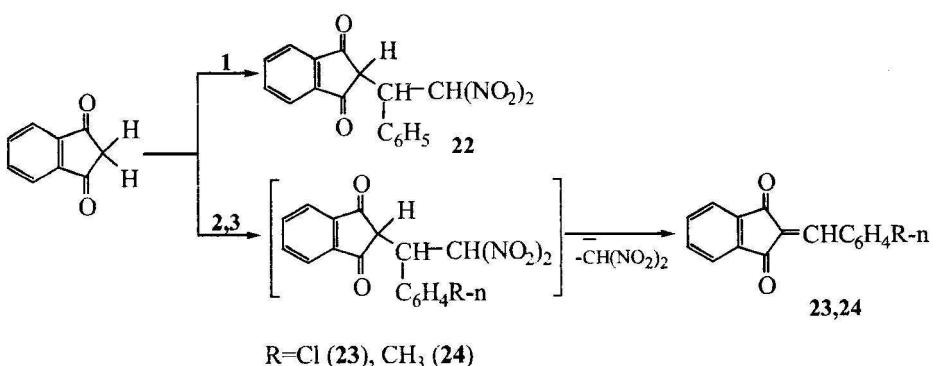
Оказалось, что в зависимости от природы СН-кислоты реакции протекают по-разному. Так, с наименее активной в данном ряду СН-кислотой – малоновым эфиром (pK_a 13.32) β,β -динитростиролы взаимодействуют в присутствии метилата натрия и образуют продукты михаэлевской конденсации. Реакции с динитрилом малоновой кислоты и циануксусным эфирем идут в аналогичных условиях (при участии CH_3ONa , триэтиламина), однако сопровождаются выбросом аниона динитрометана и приводят к продуктам переалкинилирования (7–12) [3].

1,3-Циклогександионы как наиболее сильные СН-кислоты (pK_a 5.17–5.26) реагируют с β,β -динитростиролами в отсутствие катализатора; образующиеся продукты присоединения $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}_2$, содержащие высокоенолизующиеся фрагменты димедона и дигидрорезорцина, в присутствии триэтиламина претерпевают внутримолекулярное О-алкилирование с отщеплением азотистой кислоты и образованием нитросодержащих тетрагидрокумаранов (18–21).



$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ (1, 4), $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (2, 5), $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (3, 6);
 $X=\text{CN}$: $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ (7), $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (8), $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (9);
 $X=\text{COOCH}_3$: $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ (10), $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (11), $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (12);
 $R=\text{H}$: $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ (13, 18), $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (14);
 $R=\text{CH}_3$: $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ (15, 19), $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (16, 20), $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (17, 21)

Реакции β,β -динитростиролов с индандионом иллюстрируют зависимость глубины превращения от природы заместителей в ароматическом кольце: в случае 2-фенил-1,1-динитроэтена реакция останавливается на стадии образования продукта присоединения (22), электронодонорные заместители в *n*-положении бензольного кольца стимулируют «арилметиленовый перенос», завершающийся образованием соответствующих 2-бензилиден-1,3-индандионов (23, 24).



Строение всех синтезированных веществ (**4–24**) подтверждено спектральными (ИК, ЯМР ^1H) методами, а соединений (**7–12**) и (**18–21**) – дополнительно встречными синтезами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант № А03-2.11-517).

Литература

- [1] Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. N. Y.: John Wiley and Sons, 1994. 256 р.
- [2] Берестовицкая В.М., Корнеева В.С., Трухин Е.В. // В межвуз. сб. “Синтез, строение и химические превращения органических соединений азота: нитросоединений, аминов и аминокислот”. СПб: изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. 1999, 3–11.
- [3] Абоскалова Н.И., Фельгендер А.В., Шеремет Е.А., Трухин Е.В., Берестовицкая В.М. ЖОрХ. 2003, 39, 790–793.