

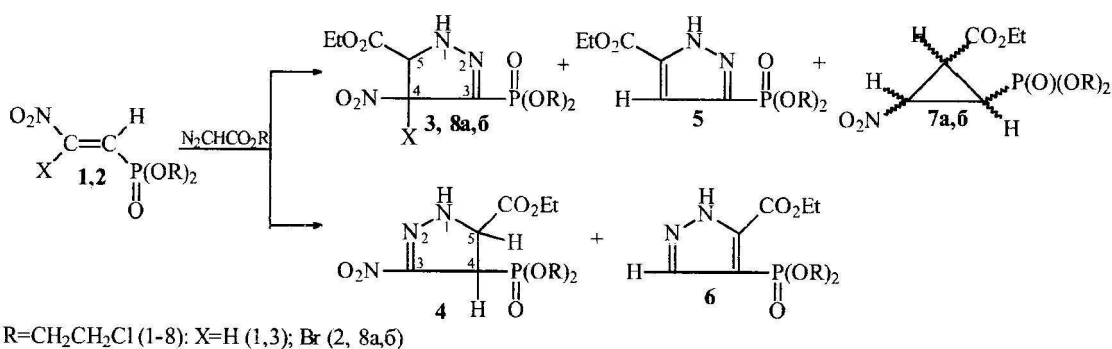
2-НИТРО- И 2-БРОМ-2-НИТРОЭТЕНИЛФОСФОНАТЫ В РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ С ЭТИЛДИАЗОАЦЕТАТОМ

Штолин С.В., Макарова Н.Г., Анисимова Н.А., Беркова Г.А., Дейко Л.И.

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

Интерес к функционально замещенным азотсодержащим пятичленным гетероциклам обусловлен широким спектром их практически полезных свойств. Так, пиразолы используются в фармакологической химии для создания лекарственных препаратов, обладающих противогрибковым, противовоспалительным и туберкулостатическим эффектом [1, 2]. Пиразолины находят применение в производстве фотостабилизаторов, оптических отбеливателей и негорючих материалов [3]. Одним из удобных методов синтеза структур такого типа является 1,3-диполярное циклоприсоединение алифатических диазосоединений к активированным алкенам, в том числе и к непредельным нитросоединениям.

В настоящей работе впервые изучена конденсация 2-нитро- и 2-бром-2-нитроэтенилфосфонатов (1,2) с этиловым эфиром диазоуксусной кислоты. Установлено, что этилдиазоацетат как 1,3-диполь реагирует с нитроэтенилфосфонатом (1) в хлористом метиле при 18–20°C по двум C¹ и C²-атомам кратной связи с образованием региоизомерных Δ²-пиразолинов (3,4). Процесс сопровождается элиминированием азотистой кислоты или азота и приводит к сложной смеси продуктов, из которой методом колоночной хроматографии в индивидуальном виде выделен пиразол (6), а также двухкомпонентные смеси пиразолинов (3,4), пиразолов (5,6) и циклопропанов (7а,б).



Строение пиразола (6) установлено на основании данных ИК, УФ, ЯМР ¹H, ³¹P-спектроскопии и масс-спектрометрии. Об образовании двух пар региоизомеров соединений (3,4), (5,6) и геометрических изомеров производных циклопропана (7а,б) свидетельствуют удвоение сигналов ядер фосфора в спектрах ЯМР ³¹P, а также протонов циклов, этоксикарбонильной и дихлорэтоксифосфорильной групп в спектрах ЯМР ¹H. Так, в спектрах ЯМР ³¹P Δ²-пиразолинов (3,4) сигналы ядер фосфора проявляются при 13.00 и 20.00 м.д.; пиразолов (5,6) – в области 12.00 и 12.50 м.д., а циклопропанов (7а,б) – в области 4.0 и 4.4 м.д.

Более реакционноспособный *гем*-бромнитроэтенилфосфонат (2) с этилдиазоацетатом взаимодействовал уже при 0°C в эфире с образованием только диастереомерных пиразолинов (8а,б), о чём свидетельствует удвоение сигнала метинового протона цикла 5.2 и 5.25 м.д. в спектре ЯМР ¹H и близкие значения химических сдвигов протонов в спектре ЯМР ³¹P при 4.0 и 4.4 м.д.

Список литературы

- [1] Kai Y., Tsuriooko A. etc., *Chem. Comm.*, **1967**, (18), 918.
- [2] Hrelia P., Fimognari C. etc., *Mutat. Res.*, **1998**, 397, 2, 293.
- [3] *U.S.Pat. 3014916. 1961.*