

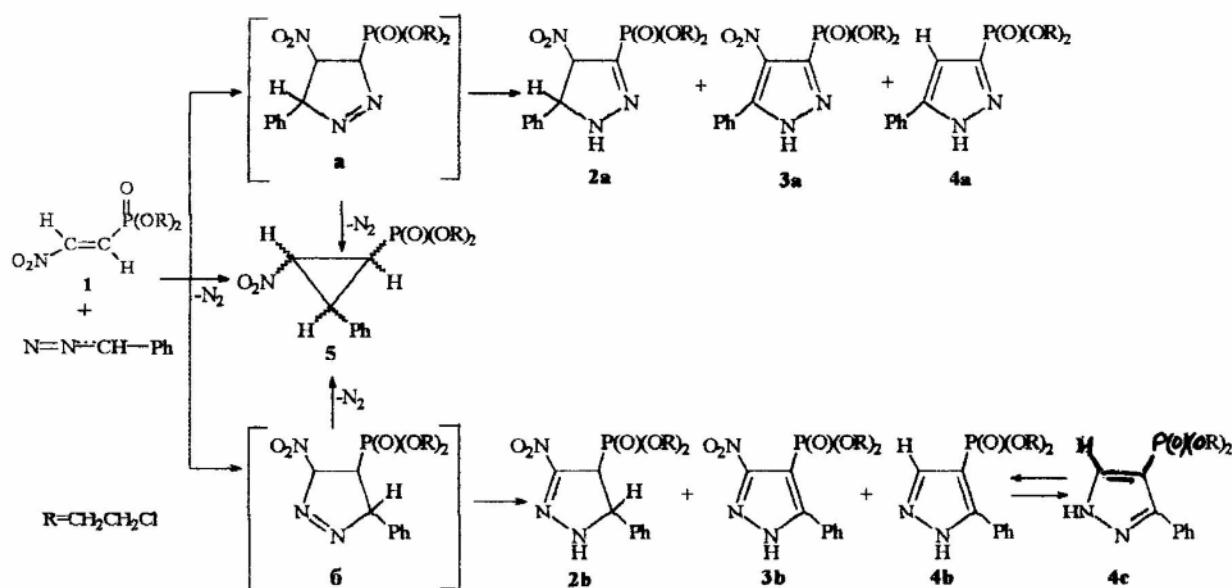
β-НИТРОЭТЕНИЛФОСФОНАТ В РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ С ФЕНИЛДИАЗОМЕТАНОМ

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

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

Изучение реакций β-нитроэтиленфосфонатов с фенилдиазометаном представляет интерес как с теоретической точки зрения – в плане выявления влияния функциональных групп на дипольрофильную активность кратной связи и регионарность процесса –, так и в прикладном аспекте – для получения на их основе функционализированных пиразолов, пиразолинов и циклопропанов, которые можно рассматривать как потенциальные биологически активные вещества [1,2].

Нами впервые исследовано взаимодействие бис(2-хлорэтил)-2-нитроэтиленфосфоната (1) с фенилдиазометаном. Установлено, что циклоприсоединение этого 1,3-диполя к нитроалкену (1) протекает в эфире при температуре 18-20°C в течение 3 суток; причем процесс идет с образованием смеси региоизомерных Δ¹-пиразолинов (а,б), сопровождается их изомеризацией в Δ²-пиразолины (2а, 2б), а также дегидрированием, элиминированием азотистой кислоты или азота, что приводит к региоизомерным пиразолом с нитро-(3а,3б) и без нитро-(4а,4б) группы, а также к циклопропану (5).



Методом колоночной хроматографии в индивидуальном виде выделен фосфорилированный нитроциклопропан (5) в виде смеси диастереомеров (выход 12%), а также двух- и трехкомпонентные смеси Δ²-пиразолинов (2а, 2б), нитропиразолов (3а, 3б) и пиразолов (4а, 4б, 4с) с выходами 18, 11 и 40% соответственно.

Состав полученных веществ подтвержден данными элементного анализа, а строение установлено с привлечением спектральных (ИК, ЯМР ¹H, ³¹P) методов. В их ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения всех функциональных групп. Параметры спектров ЯМР ³¹P и ¹H всех синтезированных соединений соответствуют приписываемым структурам и близки структурноподобным модельным соединениям. Об образовании региоизомерных и таутомерных форм свидетельствует наличие двух или трех типов сигналов протонов алкоксифосфорильной группы и метиновых (C³H и C⁴H) протонов цикла в спектрах ЯМР ¹H, а также сигналов ядер фосфора в спектрах ЯМР ³¹P.

- [1] Kai Yasunobu, Tsuriko Alkihino, Yanagisawa Manabu. *Chem. Comm.* 1967. 18. 918.
[2] Hrelia P., Fimognari C. *Mutat. Res.* 1998. 397. 293.