

ГЕМ-АЦИЛНИТРОЭТЕНЫ В РЕАКЦИЯХ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Байчурин Р. И., Абоскалова Н. И., Берестовицкая В. М.

Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена, Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. Мойки, д. 48, e-mail: kohRGPU@yandex.ru.

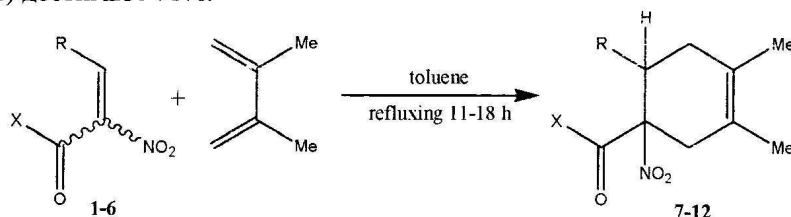
Геминальные ацилнитроэтенны, содержащие в молекулах при кратной связи одновременно нитро- и карбонильную функции, проявляют высокую реакционную способность по отношению к С- и N-нуклеофильным реагентам; они являются перспективными синтонами для получения новых структур с потенциально полезными свойствами.

Ранее методами ЯМР ^1H , ИК и электронной спектроскопии было установлено, что арил- и гетерилсодержащие гем-ацетилнитроэтенны (1-4) существуют в Z-форме, а гем-бензоилнитроэтенны (5, 6) имеют E-конфигурацию. Проведенное нами исследование строения одного из ацетильных (2) и одного из бензоильных (6) аналогов методом рентгеноструктурного анализа показало, что они и в кристаллах представляют собой Z- и E-изомеры соответственно.

Известно, что нитроэтенны успешно используются в качестве диенофилов в реакциях Дильса-Альдера с алифатическими и циклическими диенами. На основе этих реакций получены разнообразные функциональнозамещенные нитроциклены. Сведения о вовлечении гем-ацилнитроэтеннов в диеновые конденсации весьма ограничены.

Нами изучено взаимодействие гем-ацилнитроэтеннов (1-6) с одним из представителей ациклических 1,3-диенов – 2,3-диметил-1,3-бутадиеном.

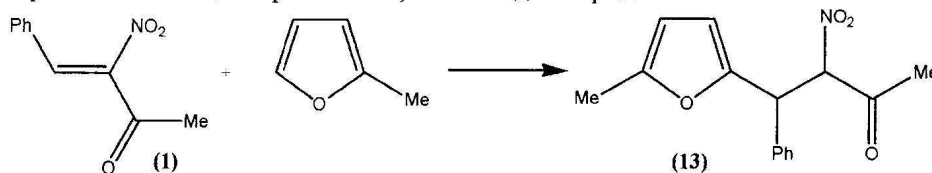
Показано, что взаимодействие протекает без участия посторонних каталитических средств в растворе абсолютного толуола при кипячении. Выходы синтезированных функциональнозамещенных циклогексенов (7-12) достигают 78%.



X = Me; R = C₆H₅ (1,7), p-MeO-C₆H₄ (2, 8), furyl-2 (3, 9), thienyl-2 (4, 10);

X = C₆H₅; R = C₆H₅ (5, 11), p-MeO-C₆H₄ (6, 12)

В отличие от ациклического диена 2-метилфуран удалось ввести в реакцию с β-ацетил-β-нитростиролом (1) даже при комнатной температуре в отсутствии растворителя при соотношении реагентов диенофил : диен = 1 : 10. Однако, в результате реакции получен не аддукт диенового синтеза, а продукт алкилирования [«заместительного присоединения»] (13) с выходом 70%, то есть нитроенкетон выступает в этом процессе как акцептор Михаэля, а не как диенофил.



Строение полученных соединений подтверждено методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

GEM-ACYLNITROETHENES IN THE DIELS-ALDER REACTIONS

Baychurin R. I., Aboskalova N. I., Berestovitskaya V. M.

Herzen State Pedagogical University of Russia,

191186 Russia, St.-Peterburg, Moika emb., 48, e-mail: kohRGPU@yandex.ru

For the first time the interaction of 1-acyl-2-aryl(heteryl)-1-nitroethenes with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene has been investigated. Adducts of the diene synthesis have been isolated with high yields. Product alkylation has been isolated in reaction 1-acetyl-2-phenyl-1-nitroethene with 2-methylfuran.