

АЛКИЛ-2,3-ДИБРОМ-3-НИТРОАКРИЛАТЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С О-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

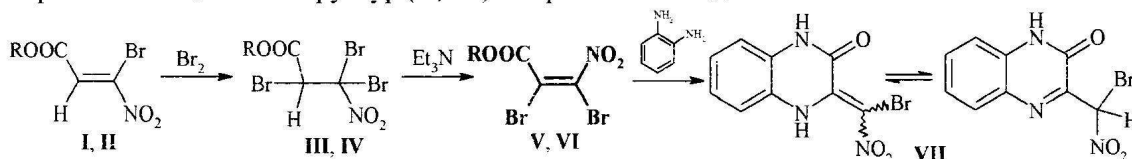
Коваленко К. С.^а, Макаренко С. В.^а, Криволапов Д. Б.^б,
Литвинов И. А.^б, Берестовицкая В. М.^а

^аРоссийский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена,
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, e-mail: kohrgpu@yandex.ru

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е.Арбузова,
Казанского научного центра РАН, Казань

Вицинальнозамещенные дибромнитроэтенны представлены в литературе единичными примерами [1-3]. Вместе с тем, соединения этого класса вызывают большой интерес как удобные объекты для изучения фундаментальных вопросов теоретической органической химии (взаимное влияние атомов в молекуле, регио- и стереоселективность химических реакций и др.) и как перспективные реагенты для решения прикладных задач органического синтеза.

Нами осуществлен синтез новых оригинальных представителей дигалогеннитроэтеннов – алкил-2,3-дибром-3-нитроакрилатов; двустадийная методика их получения включает bromирование *gem*-бромнитроакрилатов (I, II) и последующее дегидрогалогенирование трибромидов (III, IV), завершающееся образованием целевых структур (V, VI) с хорошими выходами.



Синтезированные дибромнитроакрилаты (V, VI) легко (при комнатной температуре в растворе абсолютного бензола) вступают в реакцию с *o*-фенилендиамином, которая приводит к формированию хиноксалинона (VII); по-видимому, первоначально процесс идет по пути замещения галогена (реакция S_N Vin) и далее сопровождается внутримолекулярной гетероциклизацией с отщеплением спирта.

Строение полученных соединений установлено на основании анализа их ЯМР ¹H, ¹³C, ИК и УФ спектров. Пространственное строение представителя дибромнитроакрилатов – этил-2,3-дибром-3-нитроакрилата (VI) изучено методом рентгено-структурного анализа. На основании полученных данных можно констатировать, что молекула дибромнитроакрилата (VI) имеет *Z*-конфигурацию.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C соединения (VII) в ДМСО-d₆ свидетельствуют о его существовании в виде двух таутомерных форм – енаминной и иминной, причем преобладание в смеси формы с бромнитрометильной группой связано, очевидно, с ее меньшей стерической напряженностью.

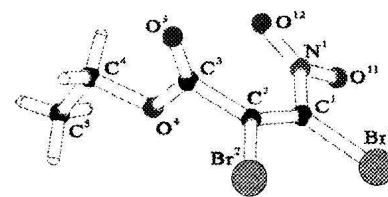


Рис. Геометрия молекулы соединения (VI) по данным рентгеноструктурного анализа

[1] Scholl R., Brenneisen M. *Ber.* 1898, 31, 642.

[2] Nguyen, Nghi V., Baum, Kurt *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 21, 2949.

[3] Берестовицкая В.М., Бельский В.К., Макмиллан Дж.Г., Макаренко С.В., Трухин Е.В. *ЖОХ.* 1999, 69, 5, 835.

ALKYL-2,3-DIBROMO-3-NITROACRYLATES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND REACTION WITH
O-PHENYLENEDIAMINE

Kovalenko K. S., Makarenko S. V., Krivolapov D. B.,
Litvinov I. A., Berestovitskaya V. M.