

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭФИРОВ α -НИТРОКОРИЧНЫХ КИСЛОТ С ГИДРАЗИНОМ И ЦИАНОСОДЕРЖАЩИМИ СН-КИСЛОТАМИ

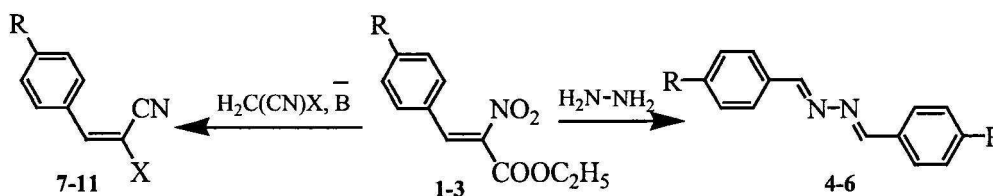
Байчурина Л.В., Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М.

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

Геминально активированные нитроэтенны, содержащие в качестве второй электроноакцепторной функции сложноэфирную группу, являются высокореакционными соединениями и активно взаимодействуют с С-, N- и O-нуклеофилами [1,2].

Нами исследованы особенности химического поведения эфиров α -нитрокоричных кислот в реакциях с гидразином и цианосодержащими СН-кислотами.

Показано, что взаимодействие гидразина с α -нитрокоричными эфирами (1-3) протекает при комнатной температуре в этаноле при использовании избытка N,N-бинуклеофила и завершается образованием соответствующих азинов (4-6).



R = H (1, 4), OCH_3 (2, 5), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (3, 6)
 R = OCH_3 : X = CN (7), COOCH_3 (9);
 R = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: X = CN (8), COOCH_3 (10), COOC_2H_5 (11)

Следовательно, эфиры α -нитрокоричных кислот (1-3) легко вступают в реакцию с гидразином, при этом образующиеся из продуктов Ad_N бис-аддукты (2 моля нитроэстера с 1 молем гидразина) расщепляются с выбросом аниона эфира нитроуксусной кислоты и превращением в соответствующие азины.

Взаимодействие *гем*-этоксикарбонилнитростиролов (2, 3) с цианосодержащими СН-кислотами - динитрилом малоновой кислоты и цианоуксусным эфиром осуществляется в метаноле в присутствии оснований (метилат натрия или пиперидина) и приводит к бензилиденмалонодинитрилам (7, 8) и бензилиденцианоацетатам (9-11).

По-видимому, реакции СН-кислот, содержащих нитрильную группу, идут с α -нитрокоричными эфирами по пути Ad_N , но не останавливаются на стадии образования продуктов присоединения, а сопровождаются в присутствии оснований выбросом аниона нитроуксусного эфира; происходит так называемый «арилметиленовый перенос».

Идентификация соединений (4-11) проводилась определением температур плавления смесевых проб образцов, полученных из эфиров α -нитрокоричных кислот (1-3), и модельных соединений, специально синтезированных из соответствующих альдегидов и гидразина или цианосодержащих СН-кислот.

1. Dornow A., Menzel H. *Lieb. Ann.* **1954**, 588, 40.
2. Бабиевский К.К., Беликов В.М., Филатова И.М., Гарбалинская М.С. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1973**, 1608.
3. Amantini D., Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., Zunino E., Vaccalo L. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6526.