

1-НИТРОЦИКЛОГЕКСЕН: СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ С СЕМИКАРБАЗИДАМИ

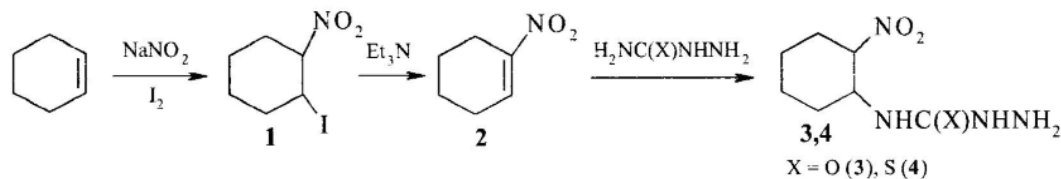
М.И. Вакуленко, М.В. Пудовкина, Л.В. Лапина,
С.И. Грищенко, И.Е. Ефремова

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, +7(812)5713800,
e-mail: kohRGPU@yandex.ru

Неослабевающий интерес к химии нитросоединений обусловлен широким диапазоном реакционной способности, позволяющей получать на их основе разнообразные классы органических веществ и использовать при целенаправленном синтезе лекарственных препаратов, аналогов природных соединений и других практически значимых продуктов. Особый интерес при конструировании каркасных систем представляют циклические нитроалкены – эффективные субстраты реакций присоединения, способные к разнообразным вариантам функционализации. В частности, на основе нитроциклогексеновых производных был осуществлен синтез ненасыщенных карбоциклических спиртов – кондуритолов, являющихся ключевыми соединениями при получении препаратов, перспективных для лечения СПИДа [1,2].

В литературе представлено несколько методов получения 1-нитроциклогексена [3-5], однако они являются мало эффективными как в плане выхода (3% в случае нитрования циклогексена тетраоксидом азота [3]), так и с позиций безопасности (нитромеркурирование циклогексена сулемой [4]). Наконец, наиболее поздняя методика [5], предполагающая однореакторное протекание процессов нитроирования циклогексена и последующего дегидроирования интермедиата, характеризуется плохой воспроизводимостью.

Нами показано, что при действии нитрита натрия и йода на циклогексен в условиях, предлагаемых в работе [5] (в смеси этилацетата, воды и этиленгликоля, 18°C, 96 ч), 1-нитроциклогексен (2) образуется в следовых количествах. Основным продуктом является 2-йод-1-нитроциклогексан (1) (выход 53%), выделяемый в виде смеси диастереомеров в соотношении 2:1.



Целевой нитроалкен (2) получали путем дегидрогалогенирования смеси диастереомеров (1) триэтиламин в растворе диэтилового эфира (18°C, 24 ч) с выходом 37%. Следует отметить, что в данных условиях большую способность к элиминированию HI проявил доминирующий диастереомер, претерпевающий полное превращение в продукт (2), тогда как содержание второго диастереомера в реакционной смеси остается практически неизменным. Таким образом, предлагаемые превращения можно рекомендовать как препаративно удобный метод получения 1-нитроциклогексена.

Полученный 1-нитроциклогексен (2) легко присоединяет семикарбазид и тиосемикарбазид при комнатной температуре в растворе этанола. При этом в реакции с семикарбазидом продукт присоединения (3) (выход 48%) выделяется в виде смеси диастереомеров в соотношении 1:1, а в случае тиосемикарбазида, выступающего в роли N-нуклеофила, процесс Ad_N протекает стереоселективно с образованием соединения (4) (выход 40%).

Строение соединений (1-4) принято на основании данных ИК и ЯМР 1H спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Cere V., Peri F., Pollicino S. // *Tetrahedron Lett.* 1997. Vol. 38. N. 44. P. 7797-7800.
- [2] Cere V., Montovani., Peri F., Pollicino S. // *Tetrahedron.* 2000. Vol. 56. N. 9. P. 1225-1231.
- [3] Griswold A.A., Starcher P.S. // *J. Org. Chem.* 1966. Vol. 31. P. 357-361.
- [4] Corey E.J., Estreicher H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100. N. 19. P. 6294-6295.
- [5] Sang-sup Jew, Hee-doo Kim et al. // *Chem. Lett.* 1986. Vol. 15. N. 10. P. 1747-1748.