

α-АРИЛАМИНО-β-БРОМ-β-НИТРОАКРИЛАТЫ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

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

^а Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,

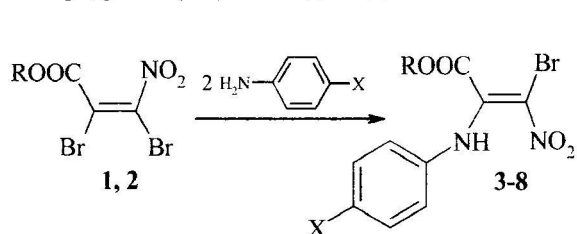
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, +7(812)5713800, e-mail: kohRGPU@yandex.ru

^б Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН

Повышенный интерес к химии эфиров β-нитроакриловой кислоты связан с их широким использованием в синтезе многих практически значимых соединений, например, таких как антибиотик *оризоксимицин* и алкалоид *резерпин*.

Введение дополнительных функциональных групп в структуру β-нитроакрилата расширяет диапазон синтетических возможностей этих соединений и открывает перспективы формирования на их основе оригинальных нитроэфеновых структур, представляющих несомненный интерес в теоретическом и в прикладном аспектах.

В настоящей работе осуществлен синтез оригинальных α-ариламино-β-бром-β-нитроакрилатов на основе реакции ранее синтезированных нами α,β-дибром-β-нитроакрилатов (1, 2) с ариламинами; процесс протекает с использованием двукратного избытка ариламина в растворе абсолютного бензола и завершается образованием продуктов (3-8) с выходами до 82 %.



R = CH₃ (1), C₂H₅ (2)

R = CH₃; X = Br (3), NO₂ (4);

C₂H₅; X = Br (5), NO₂ (6), CH₃ (7), OC₂H₅ (8).

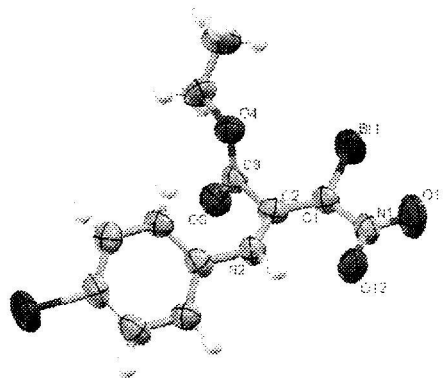


Рис. Геометрия соединения (5) в кристалле.

Ариламинобромнитроакрилаты (3-8) – ярко-желтые кристаллические вещества с четкими температурами плавления. Спектры ЯМР ¹H этих соединений, снятые в растворе ДМСО-*d*₆, содержат сигналы протонов всех структурных фрагментов молекул и свидетельствуют об их конфигурационной однородности.

Инфракрасные и электронные спектры бромнитроенаминов (3-8) характеризуют их молекулы как высокополяризованные структуры. Так, в ИК спектрах присутствует набор полос, относящихся к колебаниям ионизированной нитрогруппы (1365-1370, 1300-1290, 1250-1245 см⁻¹) и системы сопряженных кратных связей C=C, C=N (1600-1570 см⁻¹), а в электронных спектрах обнаруживаются длинноволновые интенсивные полосы поглощения, характерные для структуры нитроенамина (λ_{макс.} 382-386, ε 15400-18200).

Убедительным подтверждением принятого строения бромнитроенаминов (3-8) явилось изучение молекулы соединения (5) методом рентгеноструктурного анализа (см. рисунок). На основании полученных данных установлено, что молекула имеет E-конфигурацию, стерическое напряжение в ней преодолевается, главным образом, за счет выведения из плоскости кратной связи сложноэфирной группы при сохранении относительной копланарности нитроенаминного фрагмента.