

1-НИТРО- И 1-БРОМ-1-НИТРО-3,3,3-ТРИХЛОРПРОПЕНЫ В РЕАКЦИИ С ДИАЗОМЕТАНОМ

Н.А. Анисимова,^{a,b*} А.А. Кужаева^c

^a *Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48,*

^b *Санкт-Петербургский государственный технологический университет промышленных технологий и дизайна ВШТЭ, Россия, 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4*

^c *Санкт-Петербургский Горный университет, Россия, 199106,
г. Санкт-Петербург, 21 линия д. 2*

*kohrgpu@yandex.ru

Осуществлено взаимодействие 1-нитро- и 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропенов с диазометаном. Строение полученных продуктов доказано с использованием современных физико-химических методов.

Ключевые слова: 1-нитро-3,3,3-тригалогенпропены, 1,3-диполярное циклоприсоединение, диазометан

Известно, что нитроалкены, функционализированные тригалогенметильными группами, являются перспективными синтонами современного органического синтеза. Они широко используются для получения карбо- и гетероциклических систем [1], которые являются потенциальными биологически активными веществами [2].

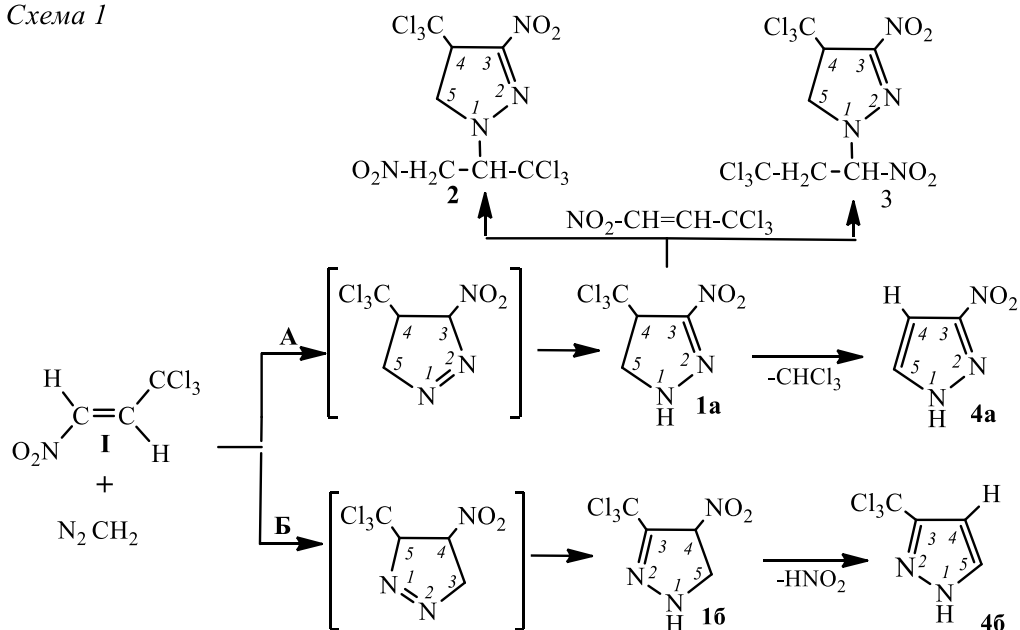
Одним из методов получения функционализированных гетероциклов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения. В литературе известны примеры взаимодействия 1-нитро-3,3,3-трифтор(хлор)пропенов с представителями 1,3-диполей – нитронами. До настоящего времени 1-нитро-3,3,3-тригалогенпропены в реакции с диазосоединениями не вовлекались.

Нами впервые исследовано взаимодействие нитроалкенов **I,II** с диазометаном. Показано, что эти реакции идут при комнатной температуре (эфир, 24-72 °C). Как и следовало ожидать, обе реакции протекали по двум направлениям (**A, B**) и сопровождалась первоначальным образованием Δ^1 -пиразолинов. Последние в условиях реакции частично подвергались таутомерному превращению в соответствующие Δ^2 -пиразолины **1a,б** и **6б** с последующим элиминированием (CHCl_3 и HNO_2 для **1a,б**; HBr для **6б**). Однако в обоих случаях процесс элиминирования оказался не основным.

Так, при использовании в качестве 1,3-диполярофила нитроалкена **I** происходит алкилирование по атому азота Δ^2 -пиразолинов **1a,б**, сопровождающееся образованием региоизомерных N-замещенных пиразолинов **2,3** с общим выходом 53% (Схема 1).

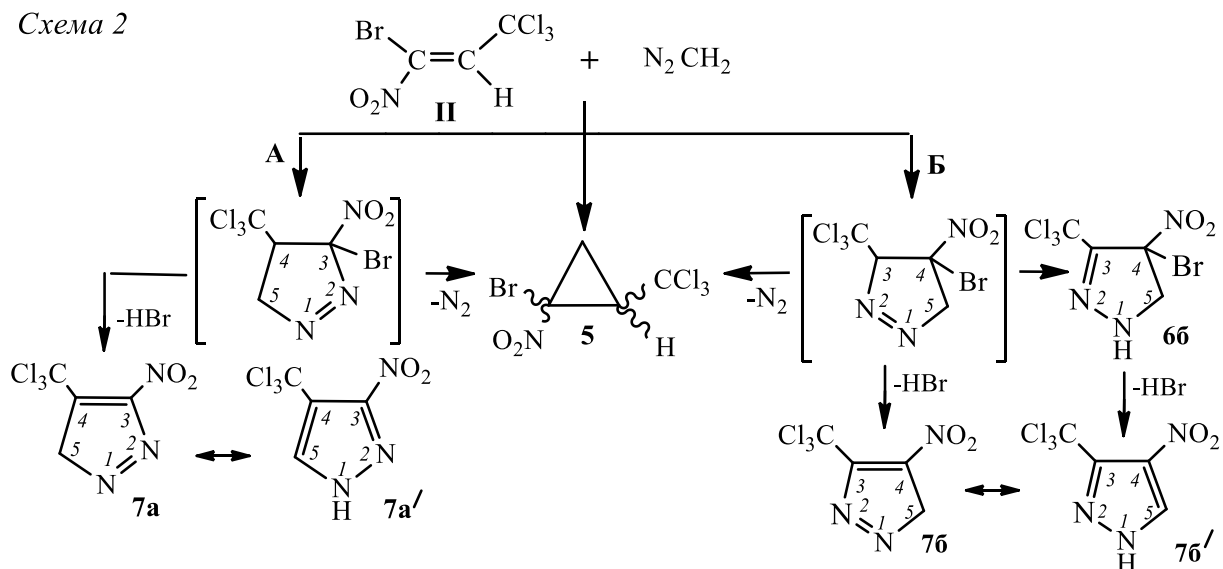
Δ^2 -Пиразолы **4a,б**, являющиеся результатом внутримолекулярного отщепления CHCl_3 и HNO_2 из Δ^2 -пиразолинов **1a,б**, получены с выходом 11%.

Схема 1



При использовании *гем*-бромнитроалкена II (Схема 2) главным продуктом оказался циклопропан 5 (выход 61%), который может быть получен как трансформацией Δ^1 -пиразолинов, так и атакой карбена образующегося в процессе реакции на C=C связь. Δ^2 -Пиразолы 7a',6' получены с выходом 13%.

Схема 2



Продукты реакций 2,3,5,66,7a',76' выделены в индивидуальном виде. Δ^2 -Пиразолы 4a,6 зафиксированы в виде двухкомпонентной смеси. Строение всех полученных соединений установлено с использованием современных физико-химических методов исследования ЯМР 1H , ^{13}C , 1H - ^{13}C НМРС, НМВС спектроскопии. Структура соединения 2 подтверждена рентгеноструктурным анализом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sahu B., Gururaja G.N. *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 2601-2604.
2. Menezes F.G., Zucco H.G. *Quim. Nova.*, **2010**, 33, 10, 2233-2244.

1-NITRO- AND 1-BROM-1-NITRO-3,3,3-TRICHLOROPROPENES IN REACTION WITH DIAZOMETAN

Nadezhda A Anisimova,^{a,b*} Alena A. Kuzhaeva^c

^a *Herzen State Pedagogical University of Russia*

^b *Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design*

^c *Saint-Petersburg Mining University*

*kohrgpu@yandex.ru

The interaction of 1-nitro- and 1-brom-1-nitro-3,3,3-trichloropropenes with diazometan was carried out. The structure of obtained compounds is proved by modern physical-chemical research methods

Key words: 1-nitro-3,3,3-trihalogenpropenes, 1,3-dipolar cycloaddition, diazometan