

ГЕМИНАЛЬНО АКТИВИРОВАННЫЕ 4-ФЕНИЛ-1-НИТРО-1,3-БУТАДИЕНЫ В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

О.В. Комарова, Р.И. Байчурин,* Н.И. Абоскалова

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48.

*kohrgpu@yandex.ru

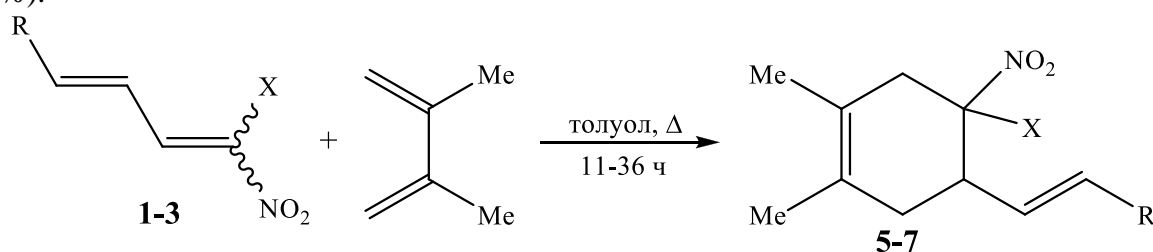
Взаимодействие геминально активированных 4-фенил-1-нитро-1,3-бутадиенов с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном и азидом натрия приводит к получению продуктов циклоприсоединения – стирилзамещенных циклогексенов и 1,2,3-триазолов, строение которых доказано спектральными методами.

Ключевые слова: 1-нитро-1,3-бутадиен, реакция Дильса-Альдера, диполярное циклоприсоединение

Высокая реакционная способность 1-нитро-1,3-диенов позволяет использовать их в качестве удобных субстратов для синтеза различных классов органических веществ [1-4]. При этом, в литературе встречаются единичные примеры участия 1-нитро-1,3-диенов в реакциях с электронообогащенными диенофилами (реакции диенового синтеза с обращенными электронными требованиями) [5].

Сведения о подобных химических превращениях для нитродиенов, содержащих в *гем*-положении к нитрогруппе вторую электроноакцепторную функцию (сложноэфирную, ацильную или нитрильную) [6-9] в литературе отсутствуют.

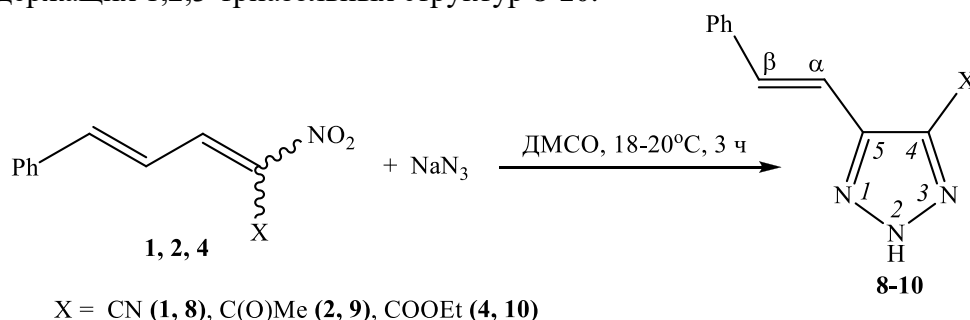
Представлялось целесообразным изучить взаимодействие препаративно доступных *гем*-активированных 1-нитро-1,3-бутадиенов [10] с представителем алифатических 1,3-диенов – 2,3-диметил-1,3-бутадиеном. Оказалось, что реакции нитродиенов **1**, **2** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном протекали в условиях, аналогичных реакциям *гем*-активированных нитроэтеннов [11, 12], – при кипячении в безводном толуоле в течение 11-15 ч при соотношении реагентов 1 : 6 в присутствии гидрохинона как ингибитора полимеризации. Выходы стирилзамещенных циклогексенов **5**, **7** составляли 50 и 77%, соответственно. Реакции бензоилсодержащего нитродиена **3** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном потребовала увеличения продолжительности процесса до 36 ч и изменения соотношения исходных реагентов до 1 : 20, что позволило получить аддукт диенового синтеза **7** (выход 37 %).



R = Ph; X = CN (**1**, **5**), C(O)Me (**2**, **6**), C(O)Ph (**3**, **7**)

Изучение взаимодействия нитродиенов **1**, **2**, **4** с азидом натрия показало, что процесс протекает в растворе ДМСО при комнатной температуре в течение 3 ч по пути формального 1,3-диполярного циклоприсоединения и, вследствие элиминирования азотистой кислоты от

первоначально образующегося триазиолинов, завершается образованием стирилсодержащих 1,2,3-триазольных структур **8-10**.



Строение синтезированных стирилзамещенных циклогексенов **5-7** и 1,2,3-триазолов **8-10** было доказано спектральными методами (ИК, ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопия, включая гомо- [^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY] и гетероядерные [^1H - ^{13}C HMQC, ^1H - ^{13}C HMBC] эксперименты). Наблюдаемые значения константы спин-спинового взаимодействия ($^3J_{\alpha\beta}$ 15.7-16.8 Гц) в спектрах ЯМР ^1H продуктов 5-10 свидетельствуют о реализации *транс*-конфигурации стирольного фрагмента в молекулах этих веществ (рис. 1, 2).

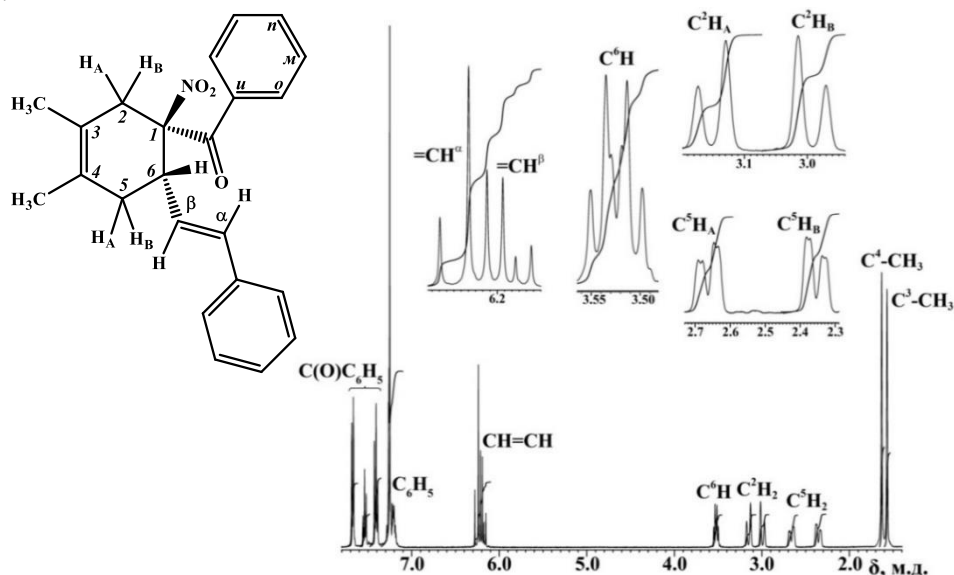


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^1H нитроциклогексена **7** в CDCl_3 .

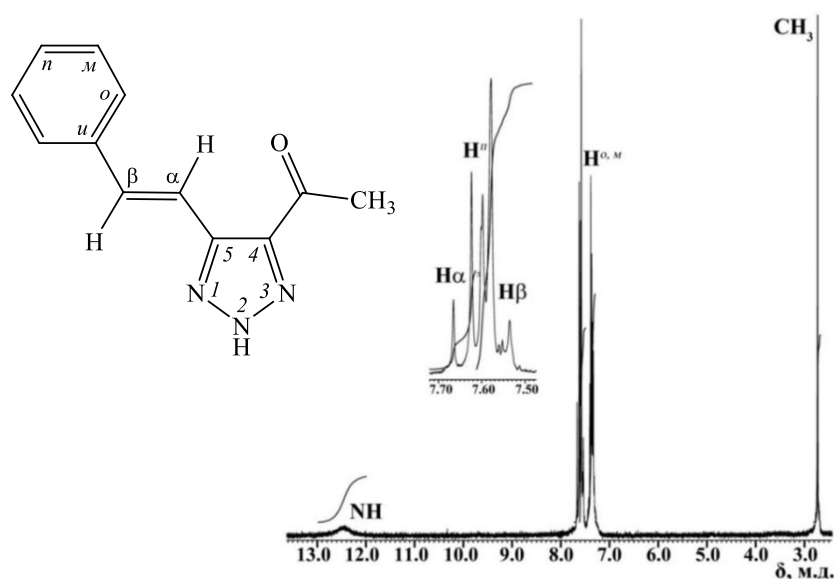


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^1H триазола **7** в CDCl_3 .

Таким образом, в результате проведенного исследования нами впервые показана возможность использования *гем*-активированных 1-нитро-1,3-диенов в качестве диено- или диполярфилов и получен ряд стирилзамещенных циклогексенов и 1,2,3-триазолов.

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ballini R., Araújo N., Gil M. V., Román E., Serrano J.A. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 3493-3515.
2. Кабердин Р. В., Поткин В. И., Запольский В. А. *Успехи хим.*, **1997**, *66*, 919-935
3. Перекалин В. В., Сопова А. С., Липина Э. С. *Непредельные нитросоединения*. Л.: Химия, **1982**.
4. Perekalin V. V., Lipina E. S., Berestovitskaya V. M., Efremov D. A. *Nitroalkenes. Conjugated Nitrocompounds*. Chichester: John Wiley and Sons, **1994**.
5. Приходько Л. В., Липина Э. С., Перекалин В. В. *ЖОХ*, **1971**, *7*, 622-624.
6. Lehnert W. *Synthesis*, **1976**, 827-829.
7. Foucaud A., Razorilalana-Rabearivony C., Loukakou E., Person H. *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 3639-3644.
8. Nagy I., Hajós G., Riedl Z. *Heterocycles*, **2004**, *63*, 2287-2307.
9. He W., Herrick I. R., Atesin T. A., Caruana P. A., Kellenberger C. A., Frontier A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1003-1011
10. Байчурин Р. И., Ализада Л. М., Абоскалова Н. И., Макаренко С. В. *ЖОХ*, **2018**, *88*, 39-44.
11. Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Трухин Е.В., Берестовицкая В.М. *ЖОХ*, **2015**, *85*, 1288-1297.
12. Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М. *ЖОрХ*, **2009**, *45*, 1196-1198.

GEMINALLY ACTIVATED 4-PHENYL-1-NITRO-1,3-BUTADIENES IN CYCLOADDITION REACTIONS

Ol'ga V. Komarova, Ruslan I. Baichurin*, Nataliya I. Aboskalova

Herzen State Pedagogical University of Russia

*kohrgpu@yandex.ru

The interaction of geminally activated 4-phenyl-1-nitro-1,3-butadiene with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and sodium azide leads to the production of cycloaddition products – styryl-substituted cyclohexenes and 1,2,3-triazoles, the structure of which proved by spectral methods.

Key words: 1-nitro-1,3-butadiene, Diels-Alder reaction, dipolar cycloaddition