

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ 4-(ГЕТ)АРИЛ-1-НИТРО-1,3-БУТАДИЕНОВ

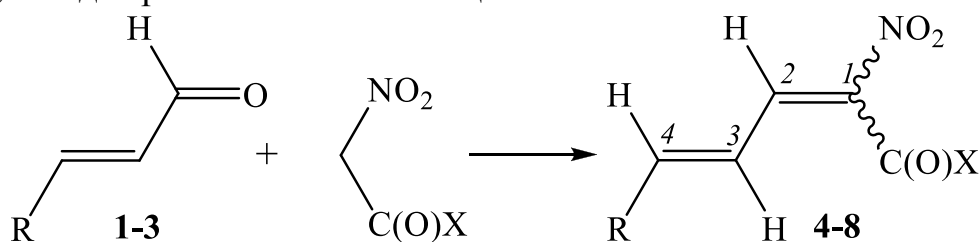
В.Д. Сергеев, Р.И. Байчури

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

e-mail: askorpion2@yandex.ru

Литературные сведения о химии геминально активированных нитродиенов и способах их синтеза до настоящего времени весьма немногочисленны [1-3]. Хотя уже имеющиеся данные иллюстрируют доступность их отдельных представителей.

В результате осуществленного нами взаимодействия 3-фенил-, 3-(2-фурил)- и 3-(2-тиенил)акролеинов **1-3** с нитроацетоном в безводном этаноле при комнатной температуре в присутствии SOCl_2 получаются кристаллические 1-ацетил-1-нитро-3-фенил(2-фурил/2-тиенил)-1,3-бутадиены **4-6** с выходами до 62 %. В тоже время реакция акролеинов **1, 3** с нитроацетофеноном, проводимая при кипячении реагентов в бензоле в присутствии β -аланина и уксусной кислоты, приводит к синтезу 1-бензоил-1-нитро-3-фенил(2-тиенил)-1,3-бутадиенов **7, 8** в виде маслообразных веществ. Обработка одного из них диэтиловым эфиром завершается получением диена **7**, в виде кристаллического вещества.



R = Ph (**1**), 2-фурил (**2**), 2-тиенил (**3**);
X = Me: R = Ph (**4**), 2-фурил (**5**), 2-тиенил (**6**);
X = Ph: R = Ph (**7**), 2-тиенил (**8**)

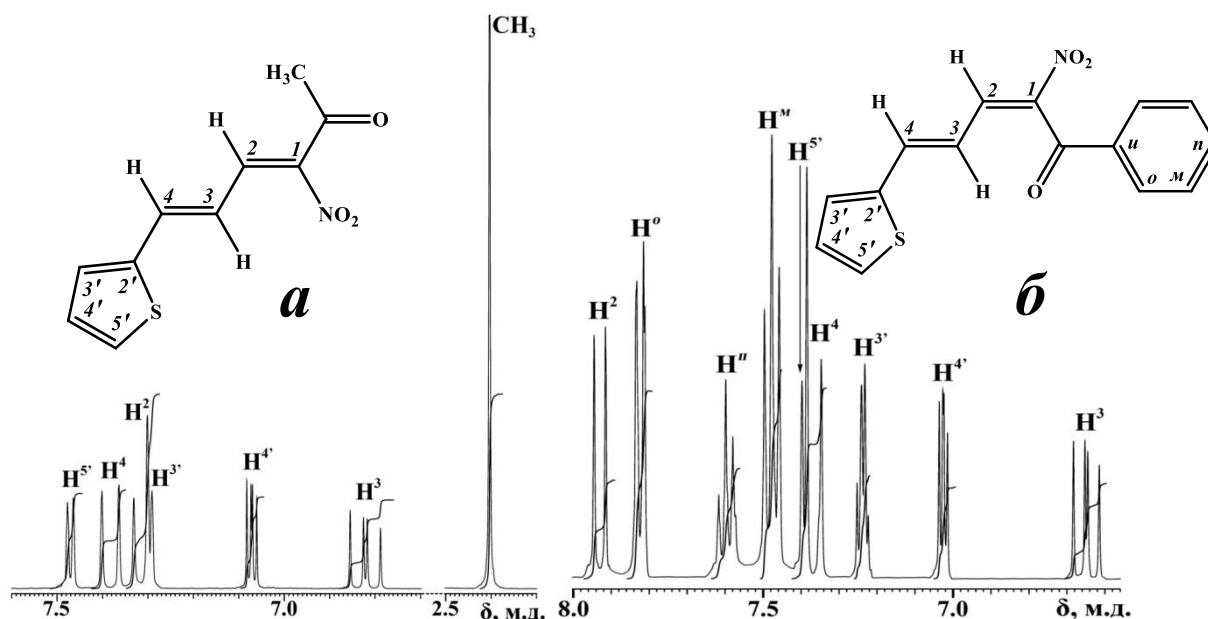


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H соединения **6** (а) и **8** (б) в CDCl_3 .

Анализ строения полученных нитродиенов, выполненный с использованием метода спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C с привлечением корреляционных гетеро- и гомоядерных экспериментов, позволяет определить не только геометрию кратных $\text{C}=\text{C}$ связей, но и конформацию диеновой системы. Действительно, величины констант спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{H}^3\text{H}^4}$ 15.05-15.37 Гц в спектрах ЯМР ^1H всех нитродиенов **4-8** свидетельствуют о *E*-конфигурации участка $\text{C}^3=\text{C}^4$.

Для определения конфигурации кратной $\text{C}^1=\text{C}^2$ связи наиболее удобным оказывается значение сигнала протона H^2 . При *cis*-расположении этого протона по отношению к нитрогруппе его сигнал проявляется в слабом поле благодаря анизотропии нитрофункции. Таким образом, можно констатировать, что нитродиены **7, 8** обладают *E*-конфигурацией участка $\text{C}^1=\text{C}^2$, а соединения **4-6** – *Z*-конфигурацией.

Дополнительным подтверждением геометрии кратной $\text{C}^1=\text{C}^2$ связи являются результаты ^1H - ^1H NOESY экспериментов (рис. 2), выполненных для соединений **4-6**, а именно наблюдаемые *кросс*-пики сигналов протона H^2 и протонов CH_3 группы. В тоже время эти результаты позволяют приписать *s-транс*-конформацию фрагменту α,β -ненасыщенного кетона, а наблюдаемые *кросс*-пики протонов H^2 и H^4 – *s-транс*-конформацию связи C^2-C^3 диенового фрагмента.

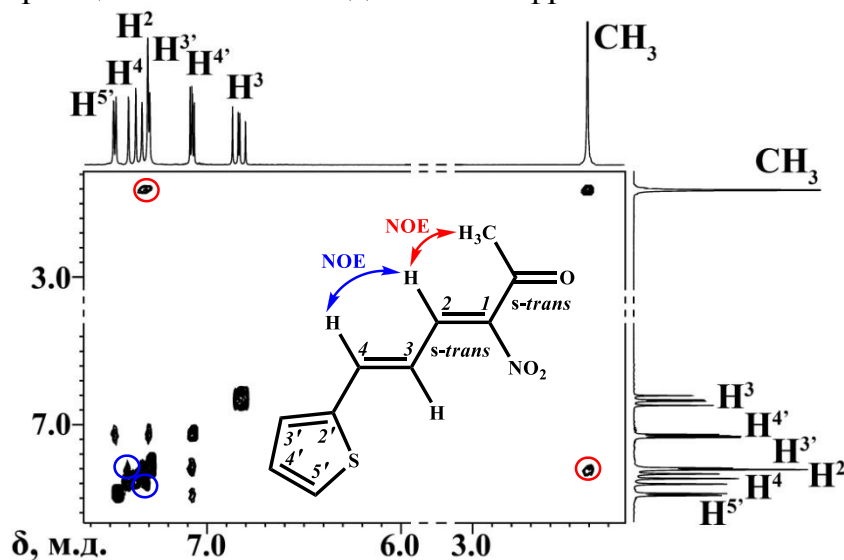
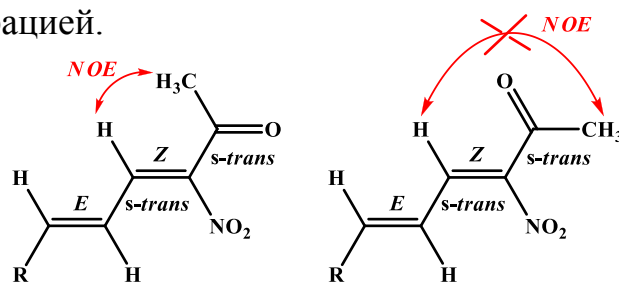


Рис. 2. ^1H - ^1H NOESY спектр соединения **6** в CDCl_3 .

Список литературы

1. Lehnert W. //Synthesis. 1976. N 12. P. 827-829.
2. Nagy I., Hajós G., Riedl Z. // Heterocycles. 2004. Vol. 63.N 10. P. 2287-2307.
3. Байчурин Р.И., Ализада Л.М., Абоскалова Н.И., Макаренко С.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 39-44.

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