

НИТРОАЦЕТОНИТРИЛ В РЕАКЦИЯХ С ЕНКЕТОНАМИ

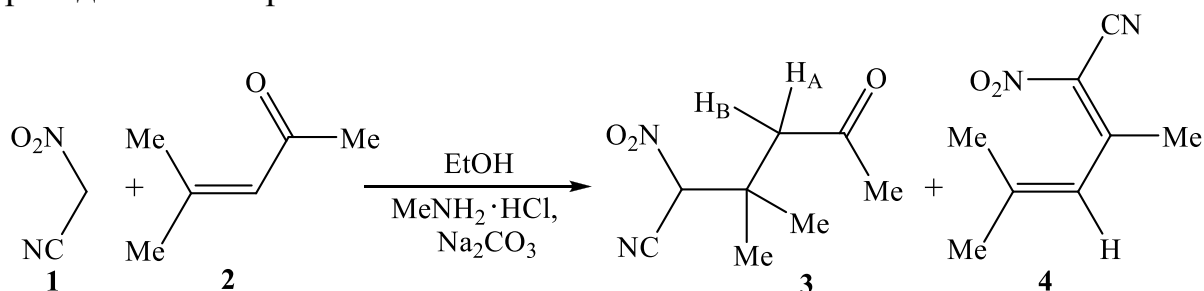
В.С. Зеленская, Р.И. Байчурина, Н.И. Абоскалова

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

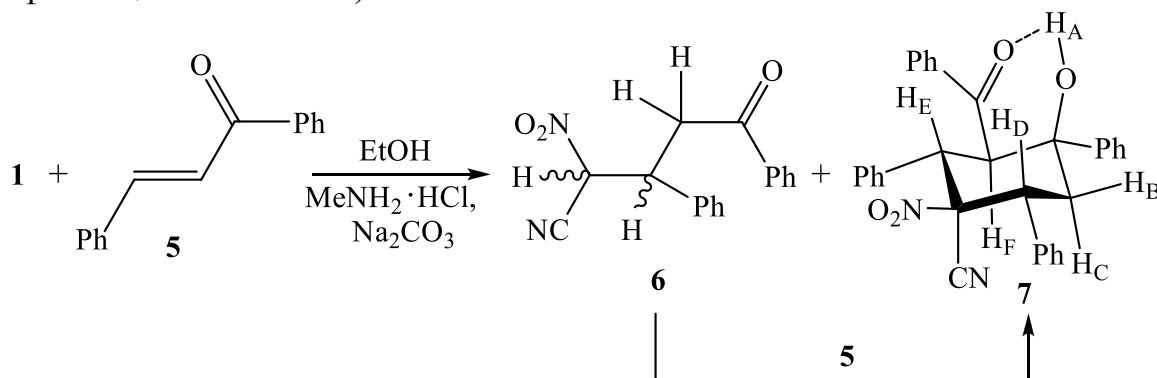
kohrgpu@yandex.ru

Известно, что енкетоны при взаимодействии с цианосодержащими СН-кислотами реагируют либо за счет карбонильной группы с образованием цианодиенов [1] или за счет кратной С=С связи с образованием аддуктов Михаэля, которые претерпевают циклизацию в циклогексанолах (в случае использования халконов) [2] или циклогексаноны (при использовании кросс-сопряженных диенонов) [3].

Представлялось интересным изучить поведение нитроацетонитрила **1**, получаемого по методике [1] и очищенного методом колоночной хроматографии на силикагеле, в этих взаимодействиях. Оказалось, что реакция окиси мезитила **2** с нитроацетонитрилом **1** протекает в безводном этаноле в присутствии гидрохлорида метиламина и соды, завершаясь образованием двух типов соединений – продукта присоединения по кратной С=С связи **3** и диена **4**; их соотношение и выходы зависят от условий проведения эксперимента.



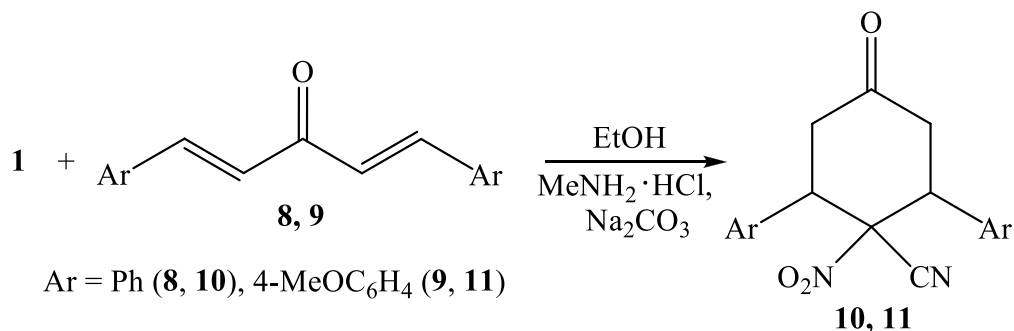
Взаимодействие нитроацетонитрила **1** с халконом **5** (1,3-дифенилпроп-2-ен-1-он) протекает в аналогичных условиях и приводит к образованию продукта присоединения по кратной С=С связи **6** и продукта его дальнейшей циклоконденсации при участии второй молекулы исходного халкона – структуры циклогексанола **7** (2-бензоил-4-нитро-4-циано-1,3,5-трифенилциклогексанол).



Формирование циклогексанола **7** протекает, вероятно, через стадию образования продукта моно-присоединения, превращающегося в бис-аддукт, который претерпевает в условиях реакции внутримолекулярную циклизацию по типу альдольной конденсации. Подтверждением данного маршрута

реакции является превращение выделенного аддукта **6** в циклогесанол **7** при взаимодействии с халконом. Известно, что структурно близкие циклогексанола получают при взаимодействии с халконами таких цианосодержащих СН-кислот как динитрил малоновой кислоты и цианоуксусный эфир [2].

Взаимодействие нитроацетонитрила **1** с диарилденацетонами **8, 9** в вышеописанных условиях завершается образованием соответствующих циклогексаноновых структур **10, 11**, получение которых представляется как результат MIRC-циклизации первоначальных аддуктов. Выходы продуктов **10, 11** достигают 73 %.



Строение синтезированных соединений установлено на основании данных методов ИК и ЯМР ¹H и ¹³C{¹H} спектроскопии (CDCl₃), с привлечением гомо- (¹H-¹H dqf-COSY, ¹H-¹H NOESY) и гетероядерных (¹H-¹³C HMQC, ¹H-¹³C HMBSC) экспериментов. Так, в спектре ЯМР ¹H аддукта **1** сигнал метинового протона C¹H регистрируется в виде синглета при 6.26 м.д.; магнитно неэквивалентные протоны метиленовой группы C³H_AH_B проявляются в виде двух дублетов (2.63 и 2.71 м.д.) с ²J_{AB} 18.90 Гц. В спектре ЯМР ¹H диена **2** олефиновый протон C³H проявляется при 5.63 м.д. в виде квартета, демонстрируя дальнее ССВ (⁴J = 1.63 Гц) с протонами метильной группы при атоме углерода C² (1.96 м.д., д.). Наличие в спектре ¹H-¹H NOESY кросс-пиков между сигналами олефинового протона и сигналами протонов двух метильных групп свидетельствует о реализации *s-цис*-конформации для диена **2**.

Судя по спектру ЯМР ¹H, аддукт **3** представляет собой смесь диастереомеров **a** и **b** в соотношении 2 : 1. В спектре ЯМР ¹H соединения **4** протоны циклогексанового кольца образуют две изолированные спиновые системы: AMX-типа (H_B, H_C и H_D) и AB-типа (H_E и H_F). Обращает на себя внимание наблюдаемое в спектре дальнее спин-спиновое взаимодействие протонов H_A и H_C (⁴J_{AC} 1.80 Гц, W-взаимодействие). Спектры ЯМР ¹H циклогексанонов **5, 6** носят сложный характер, обусловленный существованием молекулы в конформации кресла и наличием хирального атома углерода.

Список литературы

1. Ried W., Köhler E. // Lieb. Ann. 1956. Bd. 598. Hf 2. S. 145-158.
2. Soto J.L., Seoane C., Mansilla A.M., Pardo M.C. // Tetrahedron Lett. 1981. Vol. 22. N 48. P. 4845-4848.
3. Zhang Y., Li R., He Y., Guan Z. // Catalysis Lett. 2017. Vol. 147. N 3. P. 633-639.