

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АРИЛ-3-БРОМ-3-НИТРОПРОПЕНОНА С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

REACTION OF 1-ARYL-3-BROMO-3-NITROPROPENONE WITH ACETYLACETONE

Д.И. Розин, К.А. Гомонов, В.В. Пелипко

Научный руководитель В.В. Пелипко

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург

D.I. Rozin, K.A. Gomonov, V.V. Pelipko

Scientific advisor V.V. Pelipko

The Herzen State Pedagogical University of Russian, St. Petersburg

Гем-бромнитропропенон, ацетилацетон, фуран, гетероциклизация.

В статье описаны результаты изучения взаимодействия арилзамещенного гем-бромнитропропенона с ацетилацетоном. Показано, что данный тип взаимодействия приводит к образованию дикарбонилсодержащей фурановой структуры.

Gem-bromonitropropenone, acetylacetone, furan, heterocyclization.

The article describes the results of studying the interaction of aryl-substituted gem-bromonitropropenone with acetylacetone. It is shown that this type of interaction leads to the formation of a dicarbonyl-containing furan structure.

Гем-бромнитропропеноны [1] за счет сочетания в молекуле нескольких электрофильных центров являются интересными субстратами в реакциях с нуклеофильными реагентами. Ранее их химические свойства были изучены в реакциях с карбо- и гетероциклическими СН-кислотами [2].

Цель настоящего исследования – изучение взаимодействия 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-она с представителем алифатических СН-кислот – ацетилацетоном.

Нами показано, что кипячение (2Z)-3-бром-1-(4-метоксифенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **1** с ацетилацетоном в безводном метаноле в присутствии избытка плавленного ацетата калия приводит к образованию маслообразного 1-(4-(4-метоксибензоил)-2-метилфуран-3-ил)этан-1-она **2** с выходом 30 %, после очистки методом колоночной хроматографии (рис.).

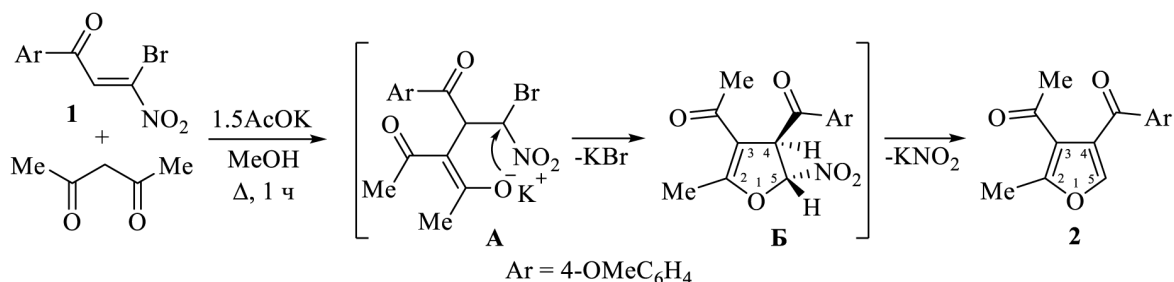


Рис. Взаимодействие (2Z)-3-бром-1-(4-метоксифенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **1** с ацетилацетоном

Реакция представляет домино-процесс с первоначальным образованием аддукта Михаэля **A**, его последующим внутримолекулярным *O*-алкилированием, приводящим к образованию дигидронитрофурана **B** и завершается ароматизацией за счет элиминирования HNO_2 . В пользу такой последовательности превращений свидетельствует факт выделения методом колоночной хроматографии маслообразного *транс*-1-(4-(4-метоксибензоил)-2-метил-5-нитро-4,5-дигидрофуран-3-ил)этан-1-она **B** при смягчении условий проведения реакции (комнатная температура, эквимольное количество плавленного ацетата калия).

Строение полученных продуктов подтверждено данными спектроскопии ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C с привлечением гомо- (^1H - ^1H COSY и ^1H - ^1H NOESY) и гетероядерных (^1H - ^{13}C HMQC и ^1H - ^{13}C HMBC) экспериментов. Так, ИК-спектры дигидронитроформы **B** и фурановой структуры **2** содержат полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп в области 1673–1677 cm^{-1} . Кроме того, в ИК-спектре дигидронитрофурана **B** присутствуют полосы поглощения ассиметричных (ν_{as} 1574 cm^{-1}) и симметричных (ν_{s} 1316 cm^{-1}) колебаний нитрогруппы. Наблюдаемая в спектре ЯМР ^1H дигидронитрофурана **B** константа спин-спинового взаимодействия метиновых протонов ($^3J_{\text{H}^4\text{H}^5}$ 2.0 Гц) свидетельствует об их трансoidalном расположении, что согласуется с литературными данными [3]. В свою очередь, в спектре ЯМР ^1H соединения **2** сигнал протона C^5H закономерно проявляется в слабой области при 7,47 м.д.

Таким образом, нами показано, что взаимодействие 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-она с ацетилацетоном в присутствии избытка плавленного ацетата калия приводит к образованию дикарбонилзамещенного фурана через стадию образования дигидронитрофурановой структуры и ее последующей ароматизацией за счет элиминирования HNO_2 .

Библиографический список

1. Adyukov I.S., Pelipko V.V., Baichurin R.I., Litvinov I.A., Makarenko S.V. 1-Aryl-3-nitro- and 3-Bromo-3-nitroprop-2-en-1-ones: Synthesis and Structural Features // Russian Journal of General Chemistry. 2024. Vol. 94, No. 3. P. 497–507.
2. Adyukov I.S., Pelipko V.V., Litvinov I.A., Mammeri O.A., Baichurin R.I., Makarenko S.V. Synthesis of condensed furan structures based on 1-aryl-3-bromo-3-nitropropenones // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2024. Vol. 60, No. 9/10. P. 442–447.
3. Gomonov K.A., Pelipko V.V., Litvinov I.A., Baichurin R.I., Makarenko S.V. Synthesis of substituted furan-3-carboxylates from alkyl 3-bromo-3-nitroacrylates // Mendelev Communications. 2023. Vol. 33, No. 1. P. 11–13.