ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1-БРОМ-1-НИТРО-3,3,3-ТРИХЛОРПРОПЕНА С ПРЕДСТАВИТЕЛЯМИ НАФТОЛОВ И ЕНАМИНОНОВ

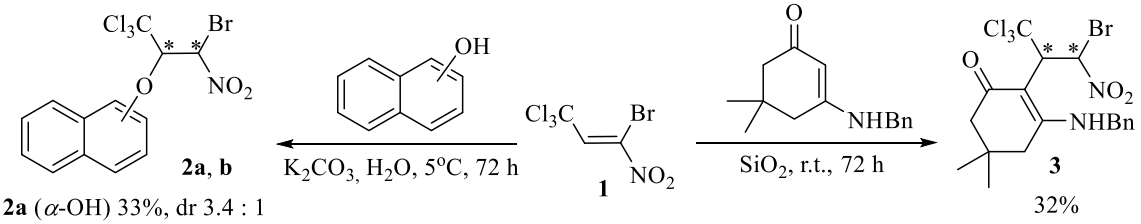
Пилипенко И.А.,[1,2] Озерова О.Ю.,[1] Макаренко С.В.[1]

[1]Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48.
[2]Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова, 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5.

E-mail: kohrgpu@yandex.ru

π-Электроноизбыточные системы – нафтолы и енаминоны – активно используются для конструирования фурановых[1,2] и пиррольных[3] циклов в тандемных реакциях с *гем*-бромнитроалкенами.

Нами показано, что взаимодействие 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропена **1** (содержащего *гем*-бромнитроэтеновый фрагмент) с α- и β-нафтолами в описанных условиях[1] завершилось образованием продуктов ароксилирования **2a**, **b**. Реакция **1** с представителем енаминонов – 3-(бензиламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-оном – в условиях синтеза конденсированных пирролов[3] привела к образованию трудноидентифицируемой осмолённой смеси. Осуществление этой реакции на поверхности силикагеля позволило получить аддукт Михаэля **3**. Продукты **2a**, **b**, **3** – маслообразные вещества, выделяемые методом колоночной хроматографии в виде смеси диастереомеров, по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H.



2a (α-OH) 33%, dr 3.4 : 1
2b (β-OH) 62%, dr 2.4 : 1

32%
dr 3.3 : 1

Полученные результаты представляются закономерными. Электроноакцепторная Cl_3C-группа в структуре субстрата повышает жёсткость реакционного центра нитроэтенового фрагмента, и его нуклеофильная атака амбидентным нафтолят-анионом осуществляется более жёстким центром – атомом кислорода – в отличие от известных реакций нафтолов с *гем*-бромнитроалкенами[1,2], которые характеризуются первоначальной атакой атома углерода. Отсутствие развития тандемных превращений по пути внутримолекулярных процессов S_N2-типа в обоих случаях связано, вероятно, с пониженной нуклеофильностью второго реакционного центра (атома углерода нафталинового цикла и атома азота сопряженного енаминона) и стерическими препятствиями, вносимыми трихлорметильной группой, при атаке атома углерода бромнитрометильной группы.

Строение полученных продуктов **2a**, **b**, **3** подтверждено данными спектроскопии ИК и ЯМР ^{1}H, ^{13}C с применением двумерных экспериментов.

Литература

1. Feng J., Wang S., Feng J., Li Q., Yue J., Yue G., Zou P., Wang G. *New Journal of Chemistry*, **2020**, 44(28), 11937.
2. Jarava-Barrera C., Esteban F., Navarro-Ranninger C., Parra A., Alemán, *J. Chemical Communications*, **2013**, 49(20), 2001.
3. Rueping M., Parra A. *Organic letters*, **2010**, 12(22), 5281.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта РГПУ им. А. И. Герцена (проект №51-ВГ).