

ISSN 0044 - 460X

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Журнал
ОБЩЕЙ
ХИМИИ

том 83 (145)

выпуск 8

2013



Санкт-Петербург
«НАУКА»

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

НОРБОРНЕНЫ, ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫЕ НИТРО- И ТРИХЛОРМЕТИЛЬНОЙ ГРУППАМИ

© Е. К. Слободчикова, Н. А. Анисимова, В. М. Берестовицкая

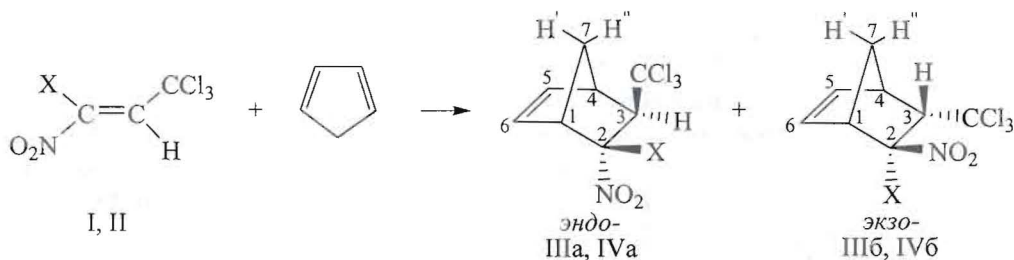
*Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48; e-mail: kohrgpu@yandex.ru*

Электронодефицитные сопряженные нитроалкены являются активными диенофилами в реакциях Дильса–Альдера [1–3]. Введение в состав нитроалкена второго электрооакцепторного заместителя [CO₂R, P(O)(OR)₂, SO₃R, NO₂] не только повышает реакционную способность двойной связи C=C, но и расширяет синтетический потенциал аддуктов за счет возможности трансформации заместителей в фармакофорные [COOH, SO₃H, P(O)(OH)₂, NH₂] группы [4, 5]. Поэтому функционализированные аддукты реакций диенового синтеза успешно применяют в качестве интермедиатов при синтезе природных соединений (эпibatидин, эфанофин, эстрогенные гормоны) [1, 6, 7] и лекарственных препаратов (например, противовирусный препарат, морфин) [8, 9].

Известно, что ряд соединений, содержащих в молекуле трихлорметильную группу, обладает фу-

мигрантной [10] и антимикробной [11] активностью. Удобным методом получения таких веществ может стать реакция циклоприсоединения с использованием в качестве диенофилов нитроалкенов с трихлорметильной группой. Однако сведения о введении последних в диеновый синтез ограничены лишь несколькими примерами [12, 13], причем спектральные характеристики образующихся при этом аддуктов авторами не обсуждались, а 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропен в реакции Дильса–Альдера до наших исследований не вовлекался.

Нами показано, что взаимодействие трихлорметилнитроалкенов (I, II) с цикlopентадиеном эффективно протекает в мягких условиях (в отсутствие растворителя при комнатной температуре) при использовании эквимолярных количеств исходных реагентов с образованием производных нитронорборненов (III, IV).



X = H (I, IIIa, б), Br (II, IVa, б).

Смягчение условий реакции – проведение ее при 18–20°C вместо 17-часового кипячения (как было осуществлено авторами работы [13]) – позволило увеличить выходы аддуктов до 96%. Нитронорборнены получены в виде смесей *эндо*(NO₂)-(IIIa, IVa) и *экзо*(NO₂)-(IIIб, IVб) стереоизомеров с преимущественным содержанием в соответствующих смесях изомеров (IIIб) и (IVa). Очистка и разделение сырых продуктов реакции методом колоночной хро-

матографии на силикагеле позволили выделить соединения (IIIб) и (IVa) в виде диастереомерно чистых кристаллических веществ. Минорные продукты (IIIa) и (IVб) в индивидуальном виде не идентифицированы.

Состав полученных соединений (IIIa, б, IVa, б) подтвержден данными элементного анализа; их строение установлено методами ИК и ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии. Правильность отнесения сигналов

подтверждена сопоставлением полученных данных с соответствующими характеристиками литературных аналогов [14, 15], при определении принадлежности к *эндо*-(NO₂) или *экзо*-(NO₂) ряду использованы аналитические критерии, описанные в литературе [14–16, 17].

Синтез исходных нитроалкенов (I, II) осуществлялся по известным методикам [18, 19].

2-Нитро-3-трихлорметилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен (IIIa, б). Выход 96%, (IIIa): (IIIб) = 1:5. ИК спектр (CHCl₃), ν , см⁻¹: 1363, 1553 (NO₂). **Изомер *эндо*-(NO₂)-(IIIa).** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.74 д (1H, C⁷H', ²J_{HH} 9.81 Гц), 2.40 д (1H, C⁷H'', ²J_{HH} 9.81 Гц), 3.29 д. д (1H, C⁴H, ³J_{HH} 1.83, ³J_{HH} 3.36 Гц), 3.51 д. д (1H, C¹H, ³J_{HH} 3.78, ³J_{HH} 2.75 Гц), 3.60 д. д (1H, C³H, ³J_{HH} 4.92, ³J_{HH} 1.83 Гц), 5.12 д. д (1H, C²H, ³J_{HH} 4.92, ³J_{HH} 3.78 Гц), 6.11 д. д (1H, C⁶H, ³J_{HH} 2.75, ³J_{HH} 5.55 Гц), 6.69 д. д (1H, C⁵H, ³J_{HH} 5.55, ³J_{HH} 3.36 Гц). Спектр ЯМР ¹³C-{¹H}, δ _C, м. д.: 46.20, 46.80 (C⁷), 47.46 (C⁴), 49.33 (C¹), 65.28 (C³), 87.40 (C²), 99.57 (CCl₃), 134.04 (C⁶), 140.96 (C⁵). **Изомер *экзо*-(NO₂)-(IIIб).** Т. пл. 28–30°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.78 д (1H, C⁷H', ²J_{HH} 9.40 Гц), 2.19 д (1H, C⁷H'', ²J_{HH} 9.40 Гц), 3.37 д. д (1H, C⁴H, ³J_{HH} 2.95, ³J_{HH} 2.83 Гц), 4.27 д. д (1H, C³H, ³J_{HH} 4.86, ³J_{HH} 2.95 Гц), 3.39 д. д (1H, C¹H, ³J_{HH} 1.61, ³J_{HH} 3.36 Гц), 4.49 д. д (1H, C²H, ³J_{HH} 4.86, ³J_{HH} 1.61 Гц), 6.26 д. д (1H, C⁶H, ³J_{HH} 3.36, ³J_{HH} 5.55 Гц), 6.42 д. д (1H, C⁵H, ³J_{HH} 5.55, ³J_{HH} 2.83 Гц). Спектр ЯМР ¹³C-{¹H}, δ _C, м. д.: 46.83 (C⁴), 48.13 (C⁷), 52.30 (C¹), 65.93 (C³), 88.11 (C²), 99.48 (CCl₃), 132.87 (C⁶), 138.38 (C⁵). Найдено, %: C 37.38, 37.41; H 3.00, 3.05; N 5.45, 5.48. C₈H₈Cl₃NO₂. Вычислено, %: C 37.43; H 3.11; N 5.45.

2-Бром-2-нитро-3-трихлорметилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен (IVa, б). Выход 93%, (IVa):(IVб) = 5:1. ИК спектр (CHCl₃), ν , см⁻¹: 1343, 1559 (NO₂). **Изомер *эндо*-(NO₂)-(IVa).** Т. пл. 57–59°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.01 д (1H, C⁷H', ²J_{HH} 10.22 Гц), 2.77 д (1H, C⁷H'', ²J_{HH} 10.22 Гц), 3.40 д. д (1H, C⁴H, ³J_{HH} 2.06, ³J_{HH} 2.80 Гц), 3.85 д (1H, C³H, ³J_{HH} 2.06 Гц), 3.82 д (1H, C¹H, ³J_{HH} 3.24 Гц), 6.10 д. д (1H, C⁵H, ³J_{HH} 2.80, ³J_{HH} 5.55 Гц), 6.66 д. д (1H, C⁶H, ³J_{HH} 5.55, ³J_{HH} 3.24 Гц). Спектр ЯМР ¹³C-{¹H}, δ _C, м. д.: 46.76 (C⁷), 48.99 (C⁴), 59.50 (C¹), 66.05 (C³), 94.53 (C²), 99.01 (CCl₃), 135.10 (C⁵), 142.77 (C⁶). **Изомер *экзо*-(NO₂)-(IVб).** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.68 д (1H, C⁷H', ²J_{HH} 10.10 Гц), 1.89 д (1H, C⁷H'', ²J_{HH} 10.10 Гц), 3.57 д (1H, C⁴H, ³J_{HH} 2.70, ³J_{HH} 3.36 Гц), 4.56 д (1H, C³H, ³J_{HH} 2.70 Гц), 4.00 д (1H, C¹H, ³J_{HH} 2.90 Гц), 6.22 д. д (1H, C⁵H, ³J_{HH} 3.36, ³J_{HH} 5.52 Гц), 6.61 д. д (1H, C⁶H, ³J_{HH} 2.90, ³J_{HH}

5.52 Гц). Найдено, %: C 28.83, 28.87; H 2.05, 2.09; N 4.20, 4.25. C₈H₇BrCl₃NO₂. Вычислено, %: C 28.61; H 2.09; N 4.17.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C (CDCl₃) получены на спектрометре Jeol ECX400A [400 МГц (¹H), 100 МГц (¹³C)]. Внутренний стандарт – сигналы остаточных протонов недеутерированного растворителя. ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в хлороформе.

Список литературы

- [1] *Ono N.* The Nitro Group in organic synthesis. Organic Nitro Chem. Ser. New York: VCH, 2001. 372 p.
- [2] *Анисимова Н.А., Берестовицкая В.М.* Функционализированные нитроалкены в реакциях диенового синтеза и 1,3-диполярного циклоприсоединения. СПб: Астерион, 2008. 236 с.
- [3] *Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A.* Nitroalkenes (Conjugated Nitro Compounds). London: J. Wiley, 1994. 256 p.
- [4] *Анисимова Н.А., Кужаева А.А., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М.* // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 2026.
- [5] *Анисимова Н.А., Кужаева А.А., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М.* // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 7. С. 1101.
- [6] *Habermann J., Ley S., Scon J.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1999. N 10. P. 1253.
- [7] *Node M., Imazato H., Kurosaki R., Kawano Y., Inoue T., Nishide K., Fuji K.* // Heterocycles. 1996. Vol. 42. N 2. P. 811.
- [8] *Chandler M., Conroy R., Cooper A., Lamont R.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1995. N 9. P. 1189.
- [9] *Potthoff B., Breitmaier E.* // Chem. Ber. 1987. Bd 120. S. 255.
- [10] *Bates A.N., Spencer D.M., Wain R.L.* // Ann. Appl. Biol. 1963. Vol. 51. N 1. P. 153.
- [11] *Clark N.G., Croshaw B., Leggetter B.E., Spooner D.F.* // J. Med. Chem. 1974. Vol. 17. N 9. P. 977.
- [12] *Новиков С.С., Швехгеймер Ж.А., Дудинская А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 4. С. 690.
- [13] *Юрьев Ю.К., Зефиоров Н.С., Иванова Р.А.* // ЖОХ. 1963. Т. 33. Вып. 11. С. 3512.
- [14] *Берестовицкая В.М., Анисимова Н.А., Литвинов И.А., Кужаева А.А., Беркова Г.А., Губайдуллин А.Т., Дейко Л.И.* // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 574.
- [15] *Касьян А.О., Зленко Е.Т.* // ЖОРХ. 2001. Т. 37. Вып. 12. С. 1640.
- [16] *Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J.* Spectrometric identification organic compounds. Hoboken: John Wiley & sons, 2005. 502 p.
- [17] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1978. С. 301.
- [18] *Dornow A., Muller A.* // Chem. Ber. 1960. Bd 93. N 1. P. 32.
- [19] *Durden J.A., Jr., Heywood D.L., Sousa A.A., Spurr H.W.* // J. Agr. Food Chem. 1970. Vol. 18. N 1. P. 50.