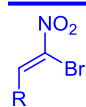


Формирование пятичленных азотсодержащих гетероциклов на основе 1-бром-1-нитроалкенов (микрообзор)

Василий В. Пелипко¹, Руслан И. Байчурин^{1*}

¹ Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, наб. р. Мойки, 48, Санкт-Петербург 191186, Россия; e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Поступило 31.08.2020
Принято 17.09.2020



В микрообзоре проанализированы и обобщены методы синтеза пятичленных азотсодержащих гетероциклических структур на основе 1-бром-1-нитроалкенов, описанные после 2015 г.

Введение

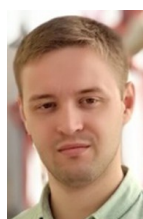
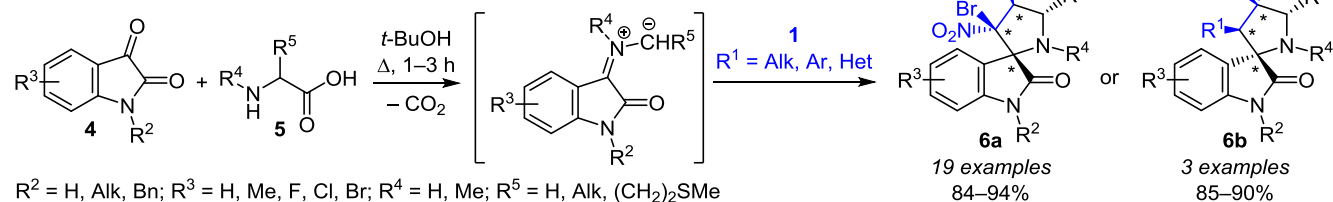
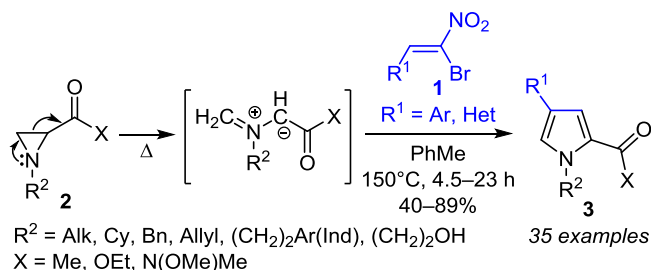
Синтез пятичленных азотсодержащих гетероциклов на основе нитроалкенов хорошо известен.¹ Большого разнообразия получаемых гетероциклов позволяет добиться использование 1-бром-1-нитроалкенов (*гем*-бромнитроалкенов). Интерес к этим оригинальным субстратам в послед-

ние годы проявляется не только с практической,² но и с теоретической точки зрения.³ Формирование пятичленных азотсодержащих гетероциклов на основе 1-бром-1-нитроалкенов протекает в ходе 1,3-диполярного циклоприсоединения или тандемного процесса с нуклеофилами.

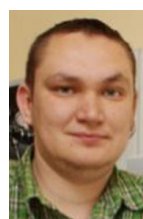
1,3-Диполярное циклоприсоединение

1,2,4-Тризамещенные пирролы **3** получены реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения *гем*-бромнитроалкенов **1** и азометин-илидов, генерируемых из 2-карбонилсодержащих *N*-замещенных азиридинов **2**.^{4,5}

1,3-Диполярное циклоприсоединение *гем*-бромнитроалкенов **1** к азометин-илидам, полученным *in situ* из производных изатина **4** и аминокислот **5**, регио- и стереоселективно приводит к образованию тетразамещенных α -спиропирролидинов **6a,b**.⁶



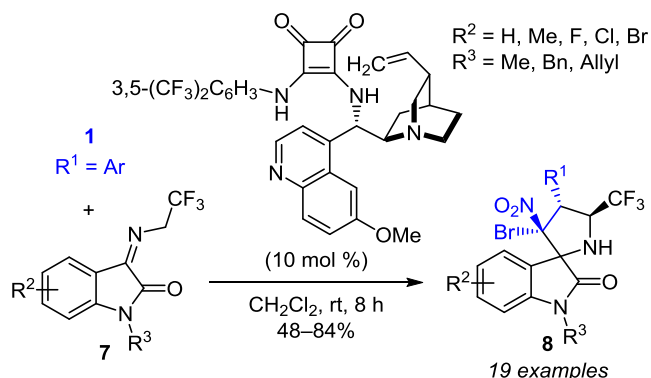
Василий Васильевич Пелипко родился в 1990 г. в Хабаровске, Россия. В 2020 г. в Российском государственном педагогическом университете им. А. И. Герцена защитил кандидатскую диссертацию, выполненную под руководством д. х. н., доцента С. В. Макаренко. Область научных интересов: нитроалкены, галогеннитроалкены, гетероциклические соединения, физико-химические методы исследования.



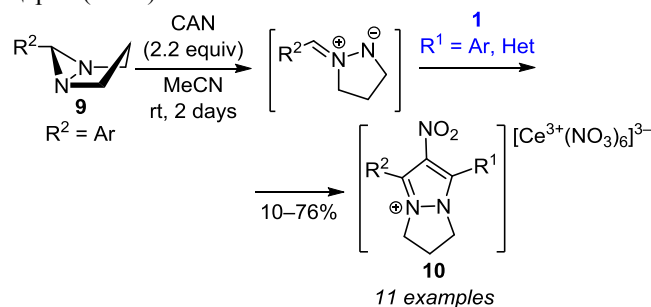
Руслан Измаилович Байчурин родился в 1985 г. в Ленинграде, Россия. В 2011 г. в Российском государственном педагогическом университете им. А. И. Герцена защитил кандидатскую диссертацию, выполненную под руководством д. х. н., профессора В. М. Берестовицкой. Область научных интересов: синтетическая органическая химия, физико-химические методы исследования, строение и реакционная способность нитроалкенов, реакции Ad_N , реакции [4+2]-циклоприсоединения.

1,3-Диполярное циклоприсоединение (окончание) ==

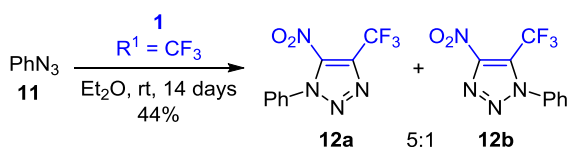
Аналогичным путем из *gem*-бромнитроалкенов **1** и кетиминов **7** в присутствии хирального катализатора получены трифторметилсодержащие α -спиропирилолидины **8**.⁷



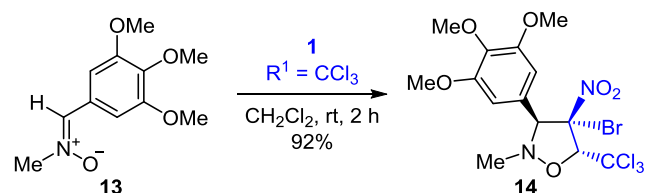
Производные пиразоло[1,2-*a*]пиразола **10** синтезированы в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения *gem*-бромнитроалкенов **1** к азотин-иминам, полученным при раскрытии 6-арил-1,5-диазацикло[3.1.0]гексанов **9** под действием нитрата аммония-церея (CAN).⁸



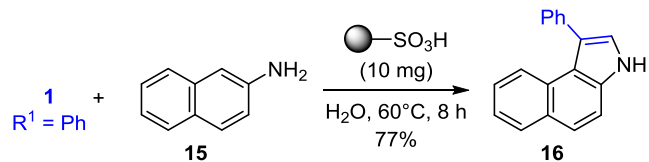
Смесь региоизомерных трифторметилсодержащих 1,2,3-триазолов **12a,b** (в соотношении 5:1) получена реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения между бромнитроалкеном **1** и фенилазидом (**11**).⁹



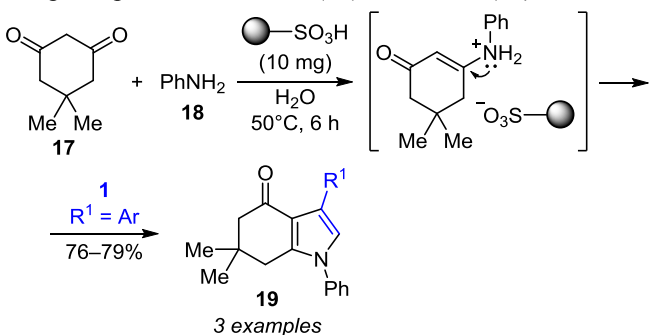
(3*S*,4*S*,5*S*)-4-Бром-2-метил-4-нитро-3-(3,4,5-триметоксифенил)-5-(трихлорметил)изоксазолидин (**14**) синтезирован региоспецифично и стереоселективно в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения *gem*-бромнитроалкена **1** и *N*-метил-*N*-[(*Z*)-(3,4,5-триметоксифенил)метилен]аминоксида (**13**).¹⁰

**Тандемные процессы с участием нуклеофилов ==**

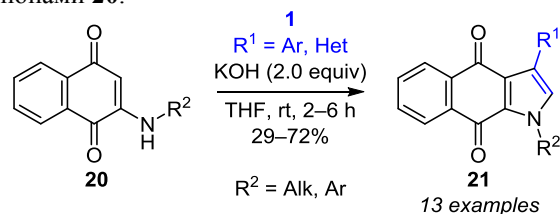
1-Фенил-3*H*-бензо[*e*]индол (**16**) получен из *gem*-бромнитростирола **1** и 2-аминонафталина (**15**) в результате тандемного процесса, включающего первоначальное алкилирование по Фриделю–Крафтсу, последующую гетероциклизацию путем внутримолекулярного нуклеофильного замещения и ароматизацию.¹¹



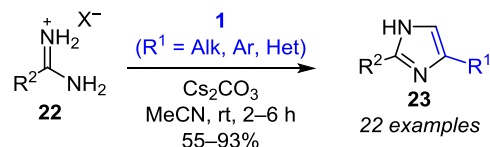
N-Фенилтетрагидроиндолы **19** синтезированы с помощью трехкомпонентной реакции при участии *gem*-бромнитростирола **1**, димедона (**17**) и анилина (**18**).¹²



Бензоконденсированные *N*-замещенные дигидроиндолы – 1*H*-бензо[*f*]индол-4,9-дионы **21** – получены конденсацией *gem*-бромнитростирола **1** с аминафтохинонами **20**.¹³

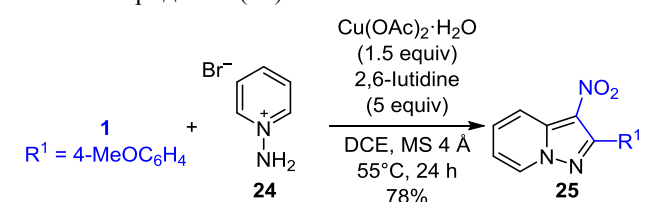


Замещенные имидазолы **23** синтезированы в результате тандемной реакции *gem*-бромнитроалкенов **1** и амидинов **22**, включающей последовательность процессов $\text{Ad}_N\text{-S}_N\text{-E}$.¹⁴



$X = \text{Cl, OAc, HSO}_4, R^2 = \text{H, Alk, Ar, Het, SMe, NH}_2$

3-Нитропиразоло[1,5-*a*]пиридин **25** получен в результате реакции *gem*-бромнитроалкена **1** и бромида *N*-аминопиридиния (**24**).¹⁵



Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № FSZN-2020-0026).

Список литературы

1. Mierciņa, I.; Jure, M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 10. [*Химия гетероцикл. соединений* **2016**, 52, 10.]
2. Soengas, R. G.; Acurcio, R. C.; Silva, A. M. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6339.
3. Jasiński, R. *Comput. Theor. Chem.* **2018**, 1125, 77.
4. Kumar, V.; Awasthi, A.; Metya, A.; Khan, T. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 11581.
5. Kumar, V.; Awasthi, A.; Salam, A.; Khan, T. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 11596.
6. Rao, M. P.; Gunaga, S. S.; Zuegg, J.; Pamarthi, R.; Ganesh, M. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 9390.
7. Chen, F.-Y.; Xiang, L.; Zhan, G.; Liu, H.; Kang, B.; Zhang, S.-C.; Peng, C.; Han, B. *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, Article 151806.
8. Pleshchev, M. I.; Das Gupta, N. V.; Kuznetsov, V. V.; Fedyanin, I. V.; Kachala, V. V.; Makhova, N. N. *Tetrahedron* **2015**, 71, 9012.
9. Anisimova, N. A.; Slobodchikova, E. K.; Kuzhaeva, A. A.; Bagryanskaya, I. Yu.; Berestovitskaya, V. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 1379. [*Журн. орган. химии* **2016**, 52, 1391.]
10. Jasiński, R.; Dresler, E.; Mikulska, M.; Polewski, D. *Curr. Chem. Lett.* **2016**, 5, 123.
11. Zhang, F.; Li, C.; Wang, C.; Qi, C. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 5022.
12. Li, C.; Liang, X.; Zhang, F.; Qi, C. *Catal. Commun.* **2015**, 62, 6.
13. Baiju, T. V.; Almeida, R. G.; Sivanandan, S. T.; de Simone, C. A.; Brito, L. M.; Cavalcanti, B. C.; Pessoa, C.; Namboothiri I. N. N.; da Silva, E. N., Jr. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, 151, 686.
14. Gopi, E.; Kumar, T.; Menna-Barreto, R. F.; Valença, W. O.; da Silva, E. N., Jr.; Namboothiri, I. N. N. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 9862.
15. Motornov, V. A.; Tabolin, A. A.; Nelyubina, Y. V.; Nenajdenko, V. G.; Ioffe, S. L. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 1436.