

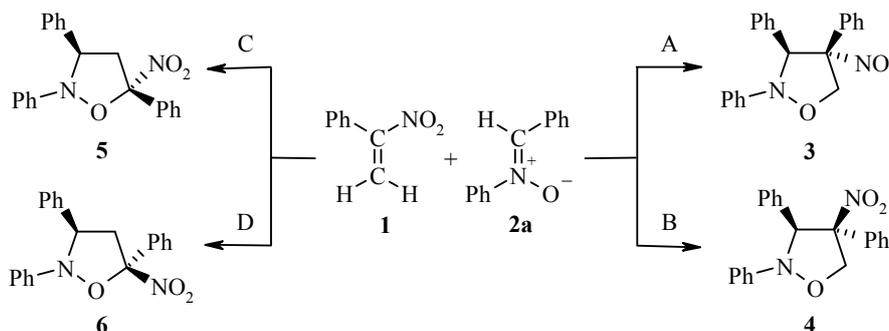
ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

СОПРЯЖЁННЫЕ НИТРОАЛКЕНЫ
В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

16*. НЕТИПИЧНЫЙ ХОД РЕАКЦИИ
 α -НИТРОСТИРОЛА С (Z)-C,N-ДИАРИЛНИТРОНАМИ

Ключевые слова: (Z)-C,N-диарилнитроны, 2,3-диарил-4-нитро-5-фенилизоксазолидины, α -нитростирол, (2+3)-циклоприсоединение.

В предыдущей работе этой серии [1] нами были представлены результаты симуляций методом ВЗЛУР/6-31G* (2+3)-циклоприсоединения α -нитростирола (**1**) к (Z)-C,N-дифенилнитрону (**2a**), из которых следует, что все теоретически возможные пути реакции (A–D) являются разрешёнными с кинетической точки зрения.

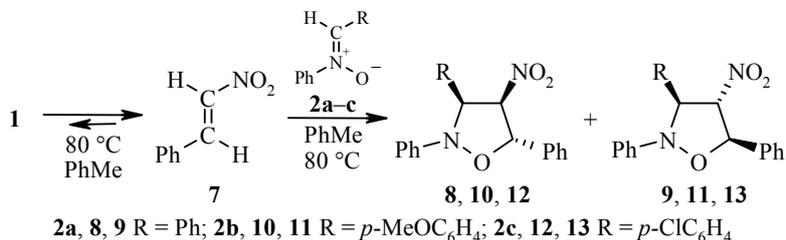


Чтобы подтвердить результаты квантово-химических расчётов, мы изучили данную реакцию при температуре 80 °С, используя четырёхкратный мольный избыток нитроалкена и толуола в качестве растворителя. В этих условиях превращение нитрона **2a** достигает 100% конверсии по истечении 48 ч. Анализ высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) после-реакционной смеси показал присутствие в ней следовых количеств непро-реагировавшего нитростирола **1** (время удерживания R_T 5.5 мин), значительных количеств β -транс-нитростирола (**7**) (R_T 6.0 мин) и двух других продуктов с R_T 19.4 и 30.1 мин соответственно. Последние удалось изолировать с помощью полупрепаративной ВЭЖХ в виде, позволяющем регистрацию их ИК, ЯМР ^1H спектров.

Оказалось, что масса молекулярных ионов обоих соединений соответствует молекулярной массе циклоаддуктов **3–6** (m/z 346 $[\text{M}]^+$). Однако протоны гетероциклического кольца в их спектрах ЯМР ^1H образуют спиновую систему АМХ вместо ожидаемой системы АВ (соединения **3** и **4**) и/или АВХ (соединения **5** и **6**). Подробный анализ ИК и ЯМР ^1H спектров подтвердил, что полученные соединения идентичны *rel*-(3*R*,4*S*,5*R*)-4-нитро-2,3,5-трифенилизоксазолидину (**8**) и *rel*-(3*R*,4*R*,5*S*)-2,3,5-трифенилизоксазолидину (**9**) [2–5].

* Сообщение 15 см. [1].

Этот неожиданный на первый взгляд ход реакции легко понять, если учесть факт, что в её продуктах был обнаружен β -нитростирол (7). Последний по данным [6] образуется из нитростирола **1** в процессе анионной [1,2]-сигма-тропной перегруппировки [7, 8], и именно он в реакции (2+3)-циклоприсоединения с нитроном **2a** даёт нитроизоксазолидины **8** и **9**.



Превращение **1**→**7** катализируют возникающие в реакции нитроизоксазолидины **8** и **9**. Иницируют её, вероятно, образующиеся первоначально в очень небольших количествах нитроизоксазолидины **3**–**6**. С помощью дополнительных экспериментов нами было установлено, что нагревание при 80 °С толуольного раствора нитростирола **1** в присутствии каталитических количеств нитроизоксазолидинов **8** и **9** приводит почти с количественным выходом к нитростиролу **7**. Скорость реакции увеличивается с ростом концентрации нитроизоксазолидинов в реакционной смеси. Нами было также показано, что в условиях лишь повышенной температуры изомеризация нитростирола **1** не происходит. В этих условиях наблюдается только процесс его медленной полимеризации.

Аналогично с нитростиролом **1** реагируют и другие (*Z*)-*C,N*-диарилнитроны. В частности, в реакции с (*Z*)-*C*-(*n*-метоксифенил)-*N*-фенилнитроном (**2b**) с хорошими выходами нами были получены *rel*-(3*R*,4*S*,5*R*)- (**10**) и *rel*-(3*R*,4*R*,5*S*)-3-(*n*-метоксифенил)-4-нитро-2,5-дифенилизоксазолидины (**11**), в то время как в реакции с (*Z*)-*N*-фенил-*C*-(*n*-хлорфенил)нитроном (**2c**) – *rel*-(3*R*,4*S*,5*R*)- (**12**) и *rel*-(3*R*,4*R*,5*S*)-4-нитро-2,5-дифенил-3-(*n*-хлорфенил)изоксазолидины (**13**) (таблица).

Таким образом ход (2+3)-циклоприсоединения α -нитростирола к (*Z*)-*C,N*-диарилнитронам во многом похож на ход описанной нами ранее реакции 2-нитропропена с нитроном [9], в которой кроме неожиданных 5-метил-4-нитро-2,3-дифенилизоксазолидинов были получены также ожидаемые изомерные 4(5)-метил-4(5)-нитро-2,3-дифенилизоксазолидины. Он, однако, существенно отличается от хода реакции α -хлорнитроэтилена с нитроном, в которой кроме олигомеров α -хлорнитроэтилена были получены исключительно стереоизомерные 4-нитро-2,3-дифенил-4-хлоризоксазолидины [10].

ИК спектры зарегистрированы на приборе Bio-Rad FTS 175C в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Tesla BS-567C (80 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления определены на аппарате Voetius РНМК-05. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли с помощью жидкостного хроматографа фирмы Knauer (детектор УФ Smartline 2500, λ 254 нм, колонка Lichrospher 100-10 RP18 4 × 240 мм, температура 5 °С, элюент MeOH–H₂O, 7:3, скорость подачи элюента – 1.1 см³/мин). α -Нитростирол (**1**) и (*Z*)-*C*-арил-*N*-фенилнитроны **2a–c** получены по известным методикам [6, 11].

Взаимодействие α -нитростирола (1**) с (*Z*)-*C*-арил-*N*-фенилнитронами **2a–c**** (общая методика). Раствор 0.04 моль α -нитростирола и 0.01 моль соответствующего диарилнитрона **2a–c** в 25 мл сухого толуола нагревают в колбе с обратным холодиль-

**Физико-химические и спектральные характеристики
синтезированных соединений 8–13**

Соединение	Т. пл., °С	Выход, %	R _T , мин	ИК спектр, ν , см ⁻¹			Спектр ЯМР ¹ H, δ , м. д. (J, Гц)		
				ν_{NO_2}	ν_{Het}	ν_{R}	H-3 (д)	H-4 (д. д)	H-5 (д)
8	114–115 (114–116 [2])	19	19.4	1550, 1354	1180	–	5.02 (J = 9.5)	5.49 (J = 9.5, J = 7.3)	6.10 (J = 7.3)
9	68–70 (69–70 [2])	73	30.1	1545, 1345	1180	–	5.60 (J = 4.2)	5.33 (J = 4.2, J = 5.9)	5.78 (J = 5.9)
10	112–113 (111–113 [3])	23	23.1	1560, 1370	1190	1250, 1045	5.01 (J = 9.5)	5.41 (J = 9.5, J = 7.3)	6.12 (J = 7.3)
11	75–77 (75–77 [3])	67	38.9	1560, 1370	1180	1250, 1045	5.54 (J = 4.4)	5.32 (J = 4.4, J = 5.6)	5.81 (J = 5.6)
12	143–145 (143–145 [3])	21	31.2	1560, 1370	1180	1090	5.01 (J = 9.5)	5.50 (J = 9.5, J = 7.3)	6.04 (J = 7.3)
13	53–55 (52–54 [3])	74	45.8	1565, 1375	1180	1090	5.62 (J = 4.2)	5.31 (J = 4.2, J = 5.6)	5.84 (J = 5.6)

ником при 80 °С в течение 48 ч. Затем растворитель упаривают досуха в вакууме, а остаток подвергают разделению с использованием полупрепаративной ВЭЖХ. После удаления элюента (MeOH–H₂O, 7:3) получают соответствующие *rel*-(3*R*,4*S*,5*R*)- и *rel*-(3*R*,4*R*,5*S*)-3-арил-4-нитро-2,5-дифенилизоксазолидины **8–13**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Jasiński, M. Mikulska, A. Barański, *Cent. Eur. J. Chem.*, **11**, 404 (2013).
2. A. Barański, *Polish J. Chem.*, **73**, 1711 (1999).
3. A. Barański, *Polish J. Chem.*, **74**, 767 (2000).
4. M. Joucla, D. Greé, J. Hamelin, *Tetrahedron*, **29**, 2315 (1973).
5. A. Banerji, M. Gupta, P. K. Biswas, T. Prangé, A. Neuman, *J. Heterocycl. Chem.*, **44**, 1045 (2007).
6. I. Lešetický, V. Fidler, M. Procházka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 459 (1973).
7. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, VCH, Weinheim, 1971, p. 118.
8. R. A. Alder, R. Baker, J. M. Brown, *Mechanism in Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, London, 1971, p. 248.
9. R. Jasiński, M. Mikulska, A. Barański, *Acta Chim. Slov.*, **58**, 41 (2011).
10. M. Mikulska, R. Jasiński, A. Barański, *Materials of XVI Conference "Kinetic Methods for Reaction Mechanisms Exploration in Liquid Phase"*, Poznań, 2012, p. 20.
11. W. Rundel, in *Houben-Weyl's Methoden der Organischen Chemie*, E. Müller (Ed.), Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, vol. 10/4, p. 372.

Р. Ясиньски^{1*}, М. Микульска¹, А. Бараньски¹

¹ Краковский политехнический университет
им. Тадеуша Костюшко,
ул. Варшавска, 24, Краков 31-155, Польша
e-mail: radomir@chemia.pk.edu.pl

Поступило 29.10.2012