

УДК 547.332;547.315.2;547.721;547.732

МЕТОД СИНТЕЗА ГЕМИНАЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ 1-НИТРО-4-(2-ФУРИЛ/2-ТИЕНИЛ)-1,3-БУТАДИЕНОВ

© 2019 г. Р. И. Байчурин, А. А. Решетников, В. Д. Сергеев,
Н. И. Абоскалова, С. В. Макаренко*

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

Поступило в Редакцию 13 декабря 2018 г.

После доработки 13 декабря 2018 г.

Принято к печати 20 декабря 2018 г.

Конденсацией 3-(2-фурил)- и 3-(2-тиенил)акролеинов с нитросодержащими СН-кислотами – этилнитроацетатом, нитроацетоном, нитроацетофеноном и нитроацетонитрилом – синтезирована серия геминально активированных 1-нитро-4-(2-фурил/2-тиенил)-1,3-бутадиенов. Строение полученных соединений установлено с использованием комплекса методов ЯМР и ИК спектроскопии.

Ключевые слова: 1-нитро-1,3-бутадиены, нитроуксусный эфир, нитроацетон, нитроацетофенон, нитроацетонитрил

DOI: 10.1134/S0044460X19050020

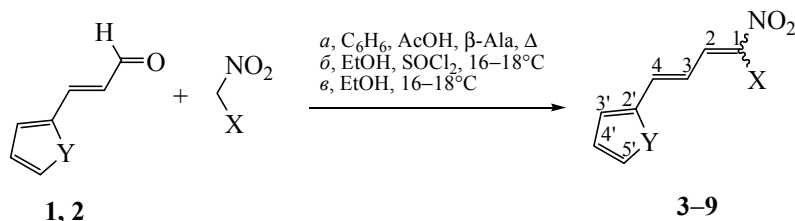
Представители геминально активированных 1-нитро-1,3-бутадиенов, содержащие ароматический или гетероциклический заместитель в положении 4 диеновой системы, являются крайне привлекательными субстратами [1–5]. Вместе с тем, несмотря на наличие литературных данных о синтезе 1-нитро-4-(2-фурил/2-тиенил)-1,3-бутадиенов [6–10], их представители, содержащие дополнительно в *гем*-положении к нитрогруппе сложноэфирную, ацильную или нитрильную функции, неизвестны.

В условиях ранее предложенной методики получения 1-нитро-4-фенил-1-этоксикарбонил(ацил, циано)-1,3-бутадиенов [5] нами осуществлена

конденсация 3-(2-фурил)- и 3-(2-тиенил)акролеинов **1**, **2** с нитросодержащими СН-кислотами (этилнитроацетатом, нитроацетоном, нитроацетофеноном и нитроацетонитрилом). В результате реакции с хорошими выходами (до 88 %) получены 1-нитро-4-(2-фурил/2-тиенил)-1-этоксикарбонил (ацил, циано)-1,3-бутадиены **3–9** (схема 1).

Реакции с участием этилнитроацетата и нитроацетофенона протекали при кипячении в бензоле в присутствии каталитических количеств β-аланина и ледяной уксусной кислоты (методика *a*). Взаимодействие с участием нитроацетона проводили в безводном этаноле в присутствии тионилхлорида при комнатной температуре

Схема 1.



Y = 2-фурил (**1**), 2-тиенил (**2**); X = COOEt, Y = 2-фурил (**3**), 2-тиенил (**4**); X = C(O)Me, Y = 2-фурил (**5**), 2-тиенил (**6**); X = C(O)Ph, Y = 2-тиенил (**7**); X = CN, Y = 2-фурил (**8**), 2-тиенил (**9**).

(методика б), а превращение с участием нитроацетонитрила – в безводном этаноле без добавления дополнительных веществ (методика в).

Судя по отсутствию удвоения сигналов протонов в спектрах ЯМР ^1H , соединения **5–9** выделены в виде индивидуальных геометрических изомеров, тогда как этоксикарбонилсодержащие нитродienes **3, 4** представляют собой смеси изомеров.

Анализ полученных данных спектроскопии ЯМР ^1H и сопоставление с параметрами модельных соединений [5] позволяет приписать синтезированным соединениям **5** и **6** *Z,E*-конфигурацию диеновой системы, веществам **7–9** – *E,E*-конфигурацию, а диенам **3** и **4**, полученным в виде смеси изомеров, – *Z,E*- и *E,E*-конфигурацию. Действительно, величины констант спин-спинового взаимодействия ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 14.88\text{--}15.18$ Гц) в спектрах ЯМР ^1H соединений **3–9** свидетельствуют о *транс*-расположении вицинальных протонов участка цепи $\text{C}^3=\text{C}^4$, т. е. о *E*-конфигурации.

Сравнение величин химического сдвига сигнала олефинового протона H^2 в спектрах ЯМР ^1H нитродienes **5** и **6** ($\delta_{\text{H}} 7.30\text{--}7.32$ м. д.) и **7–9** ($\delta_{\text{H}} 7.93\text{--}8.31$ м. д.), а также модельных 4-(2-фурил/2-тиенил)-1-нитро-1,3-бутадиенов ($\delta_{\text{H}} 7.61, 7.65$ м. д.) свидетельствует о реализации *Z*-конфигурации участка цепи $\text{C}^1=\text{C}^2$ в соединениях **5, 6** и *E*-конфигурации этого фрагмента в соединениях **7–9**.

Изучение строения синтезированных соединений **3–9** методом спектроскопии ЯМР ^1H – ^1H NOESY позволяет приписать *s-транс*-конформацию $\text{C}^2\text{--C}^3$ связи диеновой системы, благодаря наличию кросс-пиков между сигналами протонов H^2 и H^4 (схема 2). В тоже время наличие кросс-пика протона H^2 и протонов $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ -группы в спектре NOESY соединений **5, 6** позволяет приписать *s-транс*-конформацию фрагменту α,β -ненасыщенного кетона.

В спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ соединений **3–9** присутствуют сигналы всех атомов углерода.

Причем правильность их отнесения подтверждается наличием соответствующих кросс-пиков в спектрах $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ HMQC и $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ HMBC экспериментов.

В ИК спектрах бензоил- и цианосодержащих нитродienes **7–9** существенно отличаются от спектров остальных полученных диенов вследствие наличия интенсивных полос при $1593\text{--}1616\text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}^+$, а также при $1322\text{--}1323, 1289\text{--}1300, 1158\text{--}1168\text{ см}^{-1}$, принадлежащих колебаниям ионизированной нитрогруппы NOO^- (схема 3). Такая картина свидетельствует о высокой поляризации молекул, обусловленной наличием эффективного сопряжения гетероциклического кольца, диеновой системы и нитрогруппы. Аналогичный характер имеют ИК спектры модельных фурил- и тиенилсодержащих *гем*-бензоил- и *гем*-цианонитроэтанов [11, 12].

ИК спектры этоксикарбонилсодержащих нитродienes **3, 4** представляют более сложную картину. В них можно обнаружить полосы валентных колебаний карбонильной группы сложноэфирного фрагмента ($1724\text{--}1727\text{ см}^{-1}$), ковалентно связанной ($\nu_{\text{as}} 1532\text{--}1533\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}} 1371\text{--}1372\text{ см}^{-1}$) и ионизированной (набор трех полос в областях $1323\text{--}1329, 1280, 1240\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) нитрогруппы, что косвенно подтверждает их существование в виде смесей *Z,E*- и *E,E*-изомеров.

Таким образом, установлено, что конденсация фурил- или тиенилакролеина с нитросодержащими СН-кислотами является эффективным способом получения фурил(тиенил)содержащих *гем*-активированных нитродienes. Синтезированным нитродиенам с ацетильной группой приписана *Z,E*-конфигурация, их аналогам с бензоильной и цианогруппой – *E,E*-конфигурация; этоксикарбонилсодержащие нитродienes получены в виде смесей *Z,E*- и *E,E*-изомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллек-

Схема 2.

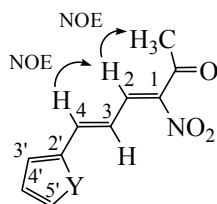
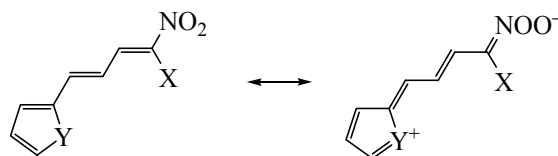


Схема 2.



тивного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ НМРС, $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ НМВС, $^1\text{H}\text{--}^{15}\text{N}$ НМВС регистрировали на спектрометре Jeol JNM-ECX400A с рабочими частотами 399.78 (^1H), 100.53 (^{13}C) и 40.52 МГц (^{15}N); растворитель – хлороформ-*d*. В качестве стандарта использованы остаточные сигналы недегидрированного растворителя. Химические сдвиги ^{15}N определяли относительно CH_3NO_2 . ИК спектры получены на Фурье-спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 (разрешение 2 см^{-1}) в хлороформе ($c = 40$ мг/мл). Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVector EA 3000 (CHN Dual).

3-(2-Фурил)- [13], 3-(2-тиенил)акролеин [14], этилнитроацетат [15], нитроацетон [16, 17], нитроацетофенон [18] и нитроацетонитрил [19] синтезированы по соответствующим литературным методикам.

Этил-2-нитро-5-(2-фурил)пента-2,4-диеноат (3). Смесь 1.22 г (0.01 моль) 3-(2-фурил)акролеина **1**, 1.33 г (0.01 моль) этилнитроацетата, каталитического количества (0.19 г) β -аланина и 2 мл уксусной кислоты в 30 мл безводного бензола кипятили в течение 1 ч с насадкой Дина–Старка. После охлаждения реакционную смесь промывали водой и органический слой сушили над прокаленным сульфатом магния. Растворитель упаривали. Остаток обрабатывали этанолом. Выход 1.68 г (71%), смесь *Z,E*- и *E,E*-изомеров в соотношении 1.25:1, коричневое масло (по данным ЯМР ^1H , образец не содержит посторонних примесей). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1727 ($\text{C}=\text{O}$), 1609 ($\text{C}=\text{C}$), 1533, 1371 (NO_2), 1323, 1280, 1240 (NOO^-). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: ***Z,E*-изомер**, 1.33 т (3H, CH_3 , $^3J = 7.1$ Гц), 4.32 к (2H, OCH_2 , $^3J = 7.1$ Гц), 6.85 д. д (1H, H^3 , $^3J_{2,3} = 11.4$, $^3J_{3,4} = 15.1$ Гц), 6.94 д (1H, H^4 , $^3J_{3,4} = 15.1$ Гц), 7.34 д (1H, H^2 , $^3J_{2,3} = 11.4$ Гц), 6.49 д. д. (1H, $\text{H}^{4'}$, $^3J_{3',4'} = 3.5$, $^3J_{4',5'} = 1.8$ Гц), 6.66 д (1H, $\text{H}^{3'}$, $^3J_{3',4'} = 3.5$ Гц), 7.51 д (1H, $\text{H}^{5'}$, $^3J_{4',5'} = 1.8$ Гц); ***E,E*-изомер**, 1.39 т (3H, CH_3 , $^3J = 7.1$ Гц), 4.41 к (2H, OCH_2 , $^3J = 7.1$ Гц), 6.98 д (1H, H^4 , $^3J_{3,4} = 15.2$ Гц), 7.16 д. д (1H, H^3 , $^3J_{2,3} = 12.1$, $^3J_{3,4} = 15.2$ Гц), 7.73 д (1H, H^2 , $^3J_{2,3} = 12.1$ Гц), 6.51 д. д. (1H, $\text{H}^{4'}$, $^3J_{3',4'} = 3.5$, $^3J_{4',5'} = 1.8$ Гц), 6.69 д (1H, $\text{H}^{3'}$, $^3J_{3',4'} = 3.5$ Гц), 7.54 д (1H, $\text{H}^{5'}$, $^3J_{4',5'} = 1.8$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: ***Z,E*-изомер**, 14.17 (CH_3), 62.69 (CH_2), 112.98 (C^4), 116.13 (C^3), 117.42

(C^3), 133.19 (C^4), 136.07 (C^2), 140.73 (C^1), 145.91 ($\text{C}^{5'}$), 151.42 ($\text{C}^{2'}$), 159.69 ($\text{C}=\text{O}$); ***E,E*-изомер**, 14.13 (CH_3), 62.66 (CH_2), 113.11 (C^4), 116.49 (C^3), 118.39 (C^3), 134.70 (C^4), 139.88 (C^1), 140.29 (C^2), 146.06 ($\text{C}^{5'}$), 151.73 ($\text{C}^{2'}$), 160.33 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 55.28; H 4.33; N 5.64. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 55.70; H 4.67; N 5.90.

Этил-2-нитро-5-(2-тиенил)пента-2,4-диеноат (4) получали аналогично из 3-(2-тиенил)акролеина **2** и этилнитроацетата. Выход 45%, смесь *Z,E*- и *E,E*-изомеров в соотношении 1:1.1, коричневое масло (по данным ЯМР ^1H , не содержит посторонних примесей). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1724 ($\text{C}=\text{O}$), 1615, 1601 ($\text{C}=\text{C}$), 1532, 1372 (NO_2), 13239, 1280, 1250 (NOO^-). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: ***Z,E*-изомер**, 1.35 т (3H, CH_3 , $^3J = 7.1$ Гц), 4.32 к (2H, OCH_2 , $^3J = 7.1$ Гц), 6.73 д. д (1H, H^3 , $^3J_{2,3} = 11.8$, $^3J_{3,4} = 15.1$ Гц), 7.28 д (1H, H^4 , $^3J_{3,4} = 15.1$ Гц), 7.30 д (1H, H^2 , $^3J_{2,3} = 11.8$ Гц), 7.04 д. д. (1H, $\text{H}^{4'}$, $^3J_{3',4'} = 3.7$, $^3J_{4',5'} = 5.1$ Гц), 7.24 д (1H, $\text{H}^{3'}$, $^3J_{3',4'} = 3.7$ Гц), 7.42 д (1H, $\text{H}^{5'}$, $^3J_{4',5'} = 5.1$ Гц); ***E,E*-изомер**, 1.41 т (3H, CH_3 , $^3J = 7.2$ Гц), 4.40 к (2H, OCH_2 , $^3J = 7.2$ Гц), 7.12 д. д (1H, H^3 , $^3J_{2,3} = 11.8$, $^3J_{3,4} = 15.2$ Гц), 7.32 д (1H, H^4 , $^3J_{3,4} = 15.2$ Гц), 7.66 д (1H, H^2 , $^3J_{2,3} = 11.8$ Гц), 7.06 д. д. (1H, $\text{H}^{4'}$, $^3J_{3',4'} = 3.7$, $^3J_{4',5'} = 5.1$ Гц), 7.26 д (1H, $\text{H}^{3'}$, $^3J_{3',4'} = 3.7$ Гц), 7.43 д (1H, $\text{H}^{5'}$, $^3J_{4',5'} = 5.1$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: ***Z,E*-изомер**, 14.23 (CH_3), 62.40 (CH_2), 118.68 (C^3), 128.43 (C^4), 129.85 ($\text{C}^{5'}$), 131.22 (C^3), 135.75 (C^2), 139.47 (C^4), 139.76 (C^1), 140.41 ($\text{C}^{2'}$), 159.34 ($\text{C}=\text{O}$); ***E,E*-изомер**, 14.19 (CH_3), 62.28 (CH_2), 119.80 (C^3), 128.52 (C^4), 129.91 ($\text{C}^{5'}$), 131.44 (C^3), 140.07 (C^2), 140.62 (C^1), 140.81 ($\text{C}^{2'}$), 140.93 (C^4), 159.90 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 52.38; H 4.61; N 5.79. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 52.16; H 4.38; N 5.53.

3*Z*,5*E*-3-Нитро-6-(2-фурил)гекса-3,5-диен-2-он (5). К раствору 2.58 г (0.025 моль) нитроацетона в 3 мл безводного этанола прибавляли 3.05 г (0.025 моль) 3-(2-фурил)акролеина **1** и 2 капли хлористого тионила. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре, через 7 сут отфильтровывали осадок и сушили. Выход 1.95 г (38%), коричневатожелтые кристаллы, т. пл. 114–115°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1688 ($\text{C}=\text{O}$), 1607 ($\text{C}=\text{C}$), 1536, 1363 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.40 с (3H, CH_3), 6.92 д. д (1H, H^3 , $^3J_{2,3} = 11.4$, $^3J_{3,4} = 15.1$ Гц), 7.01 д (1H, H^4 , $^3J_{3,4} = 15.1$ Гц), 7.30 д (1H, H^2 , $^3J_{2,3} = 11.4$ Гц), 6.51 д. д. (1H, $\text{H}^{4'}$, $^3J_{3',4'} = 3.5$, $^3J_{4',5'} = 1.8$ Гц), 6.70 д (1H, $\text{H}^{3'}$, $^3J_{3',4'} = 3.5$ Гц), 7.53 д (1H, $\text{H}^{5'}$, $^3J_{4',5'} = 1.8$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 26.37 (CH_3), 113.17 (C^4), 116.80 (C^3), 117.84

(C³), 134.57 (C⁴), 136.05 (C²), 146.28 (C⁵), 147.23 (C¹), 151.55 (C^{2'}), 188.41 (C=O). Спектр ЯМР ¹⁵N: δ_N –5.14 м. д. Найдено, %: C 57.80; H 4.05; N 6.52. C₁₀H₉NO₄. Вычислено, %: C 57.97; H 4.38; N 6.76.

3Z,5E-3-Нитро-6-(2-тиенил)гекса-3,5-диен-2-он (6) получали аналогично из 3-(2-тиенил)акролеина **2** и нитроацетона. Выход 62%, желтые кристаллы, т. пл. 123–124°C (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1691 (C=O), 1610 (C=C), 1540, 1370 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.41 с (3H, CH₃), 6.84 д. д (1H, H³, ³J_{2,3} = 11.8, ³J_{3,4} = 15.0 Гц), 7.32 д (1H, H², ³J_{3,4} = 15.0 Гц), 7.39 д (1H, H⁴, ³J_{2,3} = 11.8 Гц), 7.08 д. д. (1H, H^{4'}, ³J_{3,4' = 3.7, ³J_{4',5' = 5.1 Гц), 7.30 д (1H, H^{3'}, ³J_{3,4' = 3.7 Гц), 7.48 д (1H, H^{5'}, ³J_{4',5' = 5.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_C, м. д.: 26.47 (CH₃), 118.95 (C³), 128.74 (C⁴), 130.83 (C⁵), 132.25 (C³), 136.53 (C²), 140.47 (C^{2'}), 141.73 (C⁴), 146.79 (C¹), 188.47 (C=O). Спектр ЯМР ¹⁵N: δ_N –5.60 м. д. Найдено, %: C 53.60; H 3.89; N 5.94. C₁₀H₉NO₃S. Вычислено, %: C 53.80; H 4.06; N 6.27.}}}}

2Z,4E-2-Нитро-5-(2-тиенил)-1-фенилпента-2,4-диен-1-он (7) получали аналогично методике синтеза соединения **3** из 3-(2-тиенил)акролеина **2** и нитроацетофенона (время кипячения – 2 ч). Выход 56%, коричневое масло (по данным ЯМР ¹H, не содержит посторонних примесей). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1673 (C=O), 1600 ш (C=C), 1322, 1300, 1158 (NOO⁻). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.65 д. д (1H, H³, ³J_{2,3} = 12.1, ³J_{3,4} = 15.1 Гц), 7.37 д (1H, H⁴, ³J_{3,4} = 15.1 Гц), 7.93 д (1H, H², ³J_{2,3} = 12.1 Гц), 7.03 д. д. (1H, H^{4'}, ³J_{3,4' = 3.8, ³J_{4',5' = 5.0 Гц), 7.24 д (1H, H^{3'}, ³J_{3,4' = 3.8 Гц), 7.39 д (1H, H^{5'}, ³J_{4',5' = 5.0 Гц), 7.48 т (H^u, J = 7.7 Гц), 7.60 т (Hⁿ, J = 7.4 Гц), 7.82 д (H^o, J = 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_C, м. д.: 119.22 (C³), 128.48 (C⁴), 128.90 (C^o), 129.00 (C^u), 130.03 (C⁵), 131.34 (C^{3'}), 134.13 (Cⁿ), 136.32 (C^u), 139.31 (C²), 140.65 (C^{2'}), 140.88 (C⁴), 145.32 (C¹), 186.69 (C=O). Найдено, %: C 63.06; H 4.09; N 5.09. C₁₅H₁₁NO₃S. Вычислено, %: C 63.14; H 3.89; N 4.91.}}}}

2Z,4E-2-Нитро-5-(2-фурил)пента-2,4-диеннитрил (8). К 0.43 г (0.005 моль) нитроацетонитрила¹ в 2 мл безводного этанола прибавляли 0.61 г (0.005 моль) 3-(2-фурил)акролеина **1** и оставляли смесь при комнатной температуре на 1 сут. Осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.84 г (88%), темно-желтые кристаллы, т. пл. 139–140°C (EtOH).

ИК спектр, ν, см⁻¹: 2232 (C≡N), 1616, 1593 (C=C, C=N⁺), 1323, 1291, 1168 (NOO⁻). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.03 д. д (1H, H³, ³J_{2,3} = 12.4, ³J_{3,4} = 14.9 Гц), 7.27 д (1H, H⁴, ³J_{3,4} = 14.9 Гц), 8.30 д (1H, H², ³J_{2,3} = 12.4 Гц), 6.62 д. д. (1H, H^{4'}, ³J_{3',4' = 3.6, ³J_{4',5' = 1.8 Гц), 6.93 д (1H, H^{3'}, ³J_{3',4' = 3.6 Гц), 7.68 д (1H, H^{5'}, ³J_{4',5' = 1.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_C, м. д.: 110.17 (C≡N), 114.07 (C⁴), 117.36 (C³), 120.26 (C^{3'}), 123.51 (C¹), 138.67 (C⁴), 148.18 (C⁵), 148.90 (C²), 151.39 (C^{2'}). Найдено, %: C 56.61; H 3.41; N 14.71. C₉H₆N₂O₃. Вычислено, %: C 56.85; H 3.18; N 14.73.}}}}

2Z,4E-2-Нитро-5-(2-тиенил)пента-2,4-диеннитрил (9) получали аналогично из 3-(2-тиенил)акролеина **2** и нитроацетонитрила (время реакции – 1 ч). Выход 69%, т. пл. 159–160°C (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2223 (C≡N), 1593 ш (C=C, C=N⁺), 1323, 1289, 1162 (NOO⁻). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.88 д. д (1H, H³, ³J_{2,3} = 12.1, ³J_{3,4} = 14.9 Гц), 7.67 д (1H, H⁴, ³J_{3,4} = 14.9 Гц), 8.31 д (1H, H², ³J_{2,3} = 12.1 Гц), 7.17 д. д. (1H, H^{4'}, ³J_{3',4' = 3.9, ³J_{4',5' = 4.9 Гц), 7.49 д (1H, H^{3'}, ³J_{3',4' = 3.9 Гц), 7.66 д (1H, H^{5'}, ³J_{4',5' = 4.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_C, м. д.: 110.24 (C≡N), 118.29 (C³), 123.03 (C¹), 129.46 (C⁴), 133.73 (C⁵), 134.84 (C^{3'}), 140.14 (C^{2'}), 146.61 (C⁴), 149.33 (C²). Найдено, %: C 52.68; H 4.50; N 13.57. C₉H₆N₂O₂S. Вычислено, %: C 52.42; H 2.93; N 13.58.}}}}

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-01017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lehnert W. // Synthesis. 1976. N 12. P. 827. doi 10.1055/s-1976-24226
2. Foucaud A., Razorilalana-Rabearivony C., Loukakou E., Person H. // J. Org. Chem. 1983. Vol. 48. N 21. P. 3639. doi 10.1021/jo00169a004
3. Nagy I., Hajós G., Riedl Z. // Heterocycles. 2004. Vol. 63. N 10. P. 2287. doi 10.3987/COM-04-10158
4. He W., Herrick I.R., Atesin T.A., Caruana P.A., Kellenberger C.A., Frontier A.J. // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. N 3. P. 1003. doi 10.1021/ja077162g
5. Байчурун Р.И., Ализада Л.М., Абоскалова Н.И., Макаренко С.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 39;

¹ Использовали эфирный раствор неочищенного, сырого нитроацетонитрила; перед введением в реакцию эфир удаляли.

- Baichurin R.I., Alizada L.M., Aboskalova N.I., Makarenko S.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 1. P. 36. doi 10.1134/S1070363218010061
6. *Moldenhauer O., Trautmann G., Irion W., Mastaglio D., Marwitz H., Pfluger R., Döser H.* // Lieb. Ann. 1953. Bd 583. Hf 1. S. 37. doi 10.1002/jlac.19535830103
 7. *Severin T., Adhikary P., Schnabel I.* // Chem. Ber. 1969. Bd 102. Hf 4. S. 1325. doi 10.1002/cber.19691020427
 8. *Karna S.P., Zhang Y., Samoc M., Prasad P.N., Reinhardt B.A., Dillard A.G.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. N 12. P. 9984. doi 10.1063/1.465398
 9. *Bianchi L., Giorgi G., Maccagno M., Petrillo G., Rocca V., Sancassan F., Scapolla C., Severi E., Tavani C.* // J. Org. Chem. 2007. Vol. 72. N 24. P. 9067. doi 10.1021/jo701460k
 10. *EL-Atawy M.A., Ferretti F., Ragaini F.* // Eur. J. Org. Chem. 2018. N 34. P. 4818. doi 10.1002/ejoc.201701814
 11. *Берестовицкая В.М., Абоскалова Н.И., Ишмаева Э.А., Бахарева С.В., Беркова Г.А., Верецагина Я.А., Фельгендлер А.В., Фаттахова Г.Р.* // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 12. С. 2049; *Berestovitskaya V.M., Aboskalova N.I., Ishmaeva E.A., Bakhareva S.V., Berkova G.A., Vereshchagina Ya.A., Fel'gendler A.V., Fattakhova G.R.* // Russ. J. Gen. Chem. 2001. Vol. 71. N 12. P. 1942. doi 10.1023/A:1014200612456
 12. *Байчури Р.И., Абоскалова Н.И., Трухин Е.В., Берестовицкая В.М.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 8. С. 1288; *Baichurin R.I., Aboskalova N.I., Trukhin E.V., Berestovitskaya V.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 8. P. 1845. doi 10.1134/S1070363215080101
 13. *Пономарев А.А.* Синтезы и реакции фурановых веществ. Саратов: Изд. Саратовск. унив., 1960. С. 51.
 14. *Keskin H., Miller R.E., Nord F.F.* // J. Org. Chem. 1951. Vol. 16. N 2. P. 199. doi 10.1021/jo01142a006
 15. *Родионов В.М., Мачинская И.В., Беликов В.М.* // Синтезы органических соединений. М.; Л.: АН СССР, 1950. Сб. 1. С. 117.
 16. *Hurg C.D., Nilson M.E.* // J. Org. Chem. 1955. Vol. 20. N 7. P. 927. doi 10.1021/jo01125a018
 17. *Сагитуллина Г.П., Глиздинская Л.В., Сагитуллин Р.С.* // ХГС. 2005. № 6. С. 858; *Sagitullina G.P., Glizdinskaya L.V., Sagitullin R.S.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2005. Vol. 41. N 6. P. 739. doi 10.1007/s10593-005-0214-4
 18. *Long L.M., Troutman H.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. N 7. P. 2469. doi 10.1021/ja01175a067
 19. *Ried W., Kohler E.* // Lieb. Ann. 1956. Bd 598. S. 145. doi 10.1002/jlac.19565980207

Synthesis Method of Geminally Activated 1-Nitro-4-(2-furyl/2-thienyl)-1,3-butadienes

R. I. Baichurin, A. A. Reshetnikov, V. D. Sergeev, N. I. Aboskalova, and S. V. Makarenko*

Herzen State Pedagogical University of Russia, nab. r. Moyki 48, St. Petersburg, 191186 Russia

**e-mail: kohrgpu@yandex.ru*

Received December 13, 2018; revised December 13, 2018; accepted December 20, 2018

Condensation of 3-(2-furyl)- and 3-(2-thienyl)acroleins with nitro-containing CH-acids such as ethyl nitroacetate, nitroacetone, nitroacetophenone, and nitroacetonitrile afforded a series of geminally activated 1-nitro-4-(2-furyl/2-thienyl)-1,3-butadienes. Structure of the compounds obtained was established using a complex of NMR and IR spectroscopy methods.

Keywords: 1-nitro-1,3-butadienes, nitroacetic ester, nitroacetone, nitroacetophenone, nitroacetonitrile