

УДК 547.332;547.391.1;547.497.1

АЛКИЛ-3-НИТРОАКРИЛАТЫ В РЕАКЦИИ С СЕМИКАРБАЗИДОМ

© 2020 г. В. В. Пелипко, И. С. Адюков, Р. И. Байчурин, 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 18 декабря 2019 г.

После доработки 18 декабря 2019 г.

Принято к печати 21 декабря 2019 г.

Взаимодействие алкил-3-нитроакрилатов с представителем полиазотистых нуклеофилов – семикарбазидом – протекает при комнатной температуре в растворе ледяной уксусной кислоты и приводит к образованию аза-аддуктов Михаэля – алкил-2-(2-карбамоилгидразинил)-3-нитропропаноатов, строение которых охарактеризовано методами спектроскопии ИК, ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Ключевые слова: нитроакрилаты, семикарбазид, нуклеофильное присоединение, диастереотопия

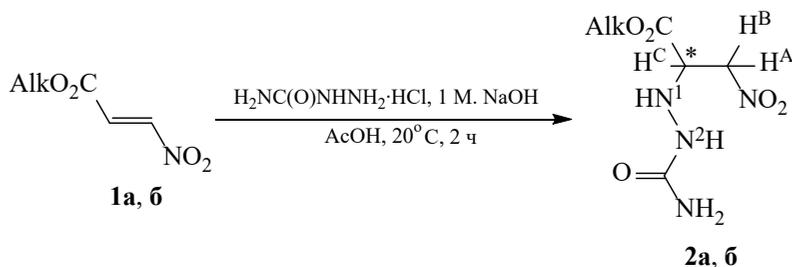
DOI: 10.31857/S0044460X20030205

Алкил-3-нитроакрилаты активно используются в органическом синтезе в качестве электронодефицитных субстратов [1–6], в том числе при получении практически значимых веществ, например антибиотика оризоксимицина [7]. Среди довольно подробно изученных реакций алкил-3-нитроакрилатов с нуклеофильными реагентами [1–4, 8] сведения об их взаимодействии с полиазотистыми нуклеофилами представлены единичным примером (1-амино-2-нитрогуанидином) [9]. Вместе с тем, несомненный интерес вызывает семикарбазид как полиазотистый реагент, химические превращения которого позволяют получать практически ценные

продукты, например противобактериальный препарат фурацилин [10].

Реакция алкил-3-нитроакрилатов **1a**, **б** с семикарбазидом, получаемым *in situ* из его гидрохлорида, протекала в растворе ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре и завершалась образованием аза-аддуктов Михаэля – алкил-2-(2-карбамоилгидразинил)-3-нитропропаноатов **2a**, **б** – с выходами 87 и 84% соответственно (схема 1). При этом регионарность процесса нуклеофильного присоединения по кратной С=С связи, закономерно, определялась электроноакцепторными свойствами нитрогруппы.

Схема 1.



Выделяемые аза-аддукты **2а**, **б** представляли собой бесцветные аморфные вещества с четкими температурами плавления. Их строение охарактеризовано методами спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и ИК. Структурной особенностью полученных соединений **2а**, **б** является наличие асимметрического атома углерода, что обуславливает проявление в спектрах ЯМР ^1H сигналами протонов группы CH_2NO_2 эффекта диастереотопии [11] с образованием спиновой системы АВС-типа. При этом, в спектре ЯМР ^1H аддукта **2б** эффект диастереотопии наблюдается и у сигналов группы CH_2 сложноэфирного фрагмента, которые образуют два дублета квартетов ($^2J = 10.7$, $^3J = 7.1$ Гц) при 4.20 и 4.13 м. д.

Таким образом, взаимодействие алкил-3-нитроакрилатов с семикарбазидом эффективно протекает в растворе ледяной уксусной кислоты и приводит к образованию аза-аддуктов Михаэля.

Алкил-3-нитроакрилаты **1а**, **б** получали по методике [12].

Метил-2-(2-карбамоилгидразинил)-3-нитропропаноат (2а). 0.26 г (2.3 ммоль) гидрохлорида семикарбазида растворяли в 2.3 мл 1 М. водного раствора NaOH. Полученный раствор добавляли по каплям к раствору 0.3 г (2.3 ммоль) нитроакрилата **1а** в 8 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. После удаления растворителя осмоленный остаток кристаллизовали смесью метанол:вода = 1:1. Выход 0.41 г (87%), т. пл. 112–114°C (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3423 с, 3356 с, 3313 с, 3282 с, 3222 с (NH_2 , NH), 1731 с ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 1661 с ($\text{NC}=\text{O}$), 1559 с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1364 с [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.65 с (3H, CH_3O), 4.06 к (1H, HC, $\langle^3J\rangle = 5.9$ Гц), 4.79 д. д (1H, H^{A} , $\langle^2J\rangle = 14.6$, $\langle^3J\rangle = 5.9$ Гц), 4.83 д. д (1H, H^{B} , $\langle^2J\rangle = 14.6$, $\langle^3J\rangle = 5.9$ Гц), 5.39 уш. с (1H, N^1H), 5.87 уш. с (2H, NH_2), 7.15 уш. с (1H, N^2H). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 52.91 (CH_3O), 60.71 (CH^{C}), 74.56 (CH_2NO_2), 160.44 ($\text{NC}=\text{O}$), 170.4 ($\text{OC}=\text{O}$). Найдено, %: C 28.73; H 4.72; N 27.25. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: C 29.13; H 4.89; N 27.18.

Этил-2-(2-карбамоилгидразинил)-3-нитропропаноат (2б) получали аналогично из 0.54 г (4.8 ммоль) гидрохлорида семикарбазида, 4.8 мл 1 М. водного раствора NaOH и 0.7 г (4.8 ммоль) нитроакрилата **1б**. Выход 0.89 г (84%), т. пл. 99–

103°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3463 с, 3294 уш. с, 3243 с, 3223 с, (NH_2 , NH), 1729 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 1669 ($\text{NC}=\text{O}$), 1563 с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1351 с [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.17 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J = 7.1$ Гц), 4.10 д. к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^2J = 10.7$, $^3J = 7.1$ Гц), 4.13 д. к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^2J = 10.7$, $^3J = 7.1$ Гц), 4.04 к (1H, HC, $\langle^3J\rangle = 5.5$ Гц), 4.82 д (2H, H^{A} , H^{B} , $\langle^3J\rangle = 5.5$ Гц), 5.36 уш. с (1H, N^1H), 5.91 уш. с (2H, NH_2), 7.20 уш. с (1H, N^2H). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 14.40 (CH_3), 60.77 (CH^{C}), 61.78 (CH_2O), 74.64 (CH_2NO_2), 160.49 ($\text{NC}=\text{O}$), 169.89 ($\text{OC}=\text{O}$). Найдено, %: C 32.33; H 4.99; N 24.95. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: C 32.73; H 5.49; N 25.45.

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ зарегистрированы в ДМСО- d_6 на спектрометре Jeol ECX400A с рабочими частотами 399.78 (^1H) и 100.53 (^{13}C) МГц. Колебательные спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 в KBr (разрешение 2 см^{-1}). Элементный анализ проведен на анализаторе EuroVector EA3000 (CHN Dual).

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ono N.* The Nitro Group in organic synthesis. New-York: John Wiley and Sons, 2001. 373 p.
2. *Макаренко С.В., Садиков К.Д., Смирнов А.С., Берестовицкая В.М.* // Изв. РГПУ им. А.И. Герцена. 2009. № 95. С. 169.
3. *Ballini R., Gabrielli S., Palmieri A.* // Curr. Org. Chem. 2010. Vol. 14. N 1. P. 65. doi 10.2174/138527210790226429
4. *Gabrielli S., Chiurchiù E., Palmieri A.* // Adv. Synth. Catal. 2019. Vol. 361. N 4. P. 630. doi 10.1002/adsc.201800709
5. *Anderson J.C., Horsfall L.R., Kalogirou A.S., Mills M.R., Stepney G.J., Tizzard G.J.* // J. Org. Chem. 2012. Vol. 77. N 14. P. 6186. doi 10.1021/jo301000r
6. *Пелипко В.В., Байчурин Р.И., Макаренко С.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 10. С. 1821; *Pelipko V.V., Baichurin R.I., Makarenko S.V.* // Russ. Chem. Bull.

2019. Vol. 68. N 10. P. 1821. doi 10.1007/s11172-019-2631-z
7. *Bunnage M.E., Ganesh T., Masesane I.B., Orton D., Steel P.G.* // *Org. Lett.* 2003. Vol. 5. N 3. P. 239. doi 10.1021/ol0269704
8. *Anderson J.C., Kalogirou A.S., Tizzar, G.J.* // *Tetrahedron.* 2014. Vol. 70. N 49. P 9337. doi 10.1016/j.tet.2014.10.042.
9. *Озерова О.Ю.* Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2016. 21 с.
10. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, Издатель Умеренков, 2019. 1216 с.
11. *Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д.* Спектротрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 557 с.
12. *Пелипко В.В., Макаренко С.В., Байчури Р.И., Берестовицкая В.М., Коваленко К.С.* // *ЖОрХ.* 2017. Т. 53. Вып. 12. С. 1765; *Pelipko V.V., Makarenko S.V., Baichurin R.I., Berestovitskaya V.M., Kovalenko K.S.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. N 12. P. 1799. doi 10.1134/S107042801712003X

Alkyl-3-nitroacrylates in Reactions with Semicarbazide

V. V. Pelipko, I. S. Adyukov, R. I. Baichurin, and S. V. Makarenko*

Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

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

Received December 18, 2019; revised December 18, 2019; accepted December 21, 2019

The reactions of alkyl-3-nitroacrylates with semicarbazide as representative of polynitrogen nucleophiles proceeds at room temperature in a solution of glacial acetic acid and leads to aza-Michael adducts. Their structure was proved by ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR and IR spectroscopy methods.

Keywords: nitroacrylates, semicarbazide, nucleophilic addition, diastereotopy