

УДК 547.33;547.34

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-НИТРО-3,3,3-ТРИБРОМ- И 1-НИТРО-1,3,3,3-ТЕТРАБРОМПРОП-1-ЕНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИЕНАМИ

© 2020 г. Н. А. Анисимова^{a,b,*}, Е. К. Слободчикова^a, М. Е. Иванова^c, Т. В. Рыбалова^{d,e}

^a Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена, наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, 191186 Россия

^c Алтайский государственный аграрный университет, Барнаул, 656049 Россия

^d Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия

^e Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия
*e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Поступило в Редакцию 11 мая 2020 г.

После доработки 11 мая 2020 г.

Принято к печати 20 мая 2020 г.

Взаимодействием 1-нитро-3,3,3-трибром- и 1-нитро-1,3,3,3-тетрабромпроп-1-енов с 2-метил- и 2,3-диметилбута-1,3-диенами получены производные циклогексена, циклогексана и гепта-1,5-диена с нитро- и трибромметильной группами. Их строение охарактеризовано методами ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: 1-нитро-3,3,3-трибромпроп-1-ен, производные циклогексена, гепта-1,5-диен, реакция Дильса–Альдера, 1,4-присоединение

DOI: 10.31857/S0044460X2008003X

Циклогексановое кольцо – структурный фрагмент многих природных соединений (витаминов, терпенов, гормонов, алкалоидов, шикимовой кислоты и других практически значимых веществ) [1, 2], проявляющих важные биологические свойства (например, ингибирование энзимов [3, 4]) и выступающих в качестве ключевых прекурсоров для получения лекарственных препаратов с противораковым [5], наркотическим [6, 7] и противовирусным [8, 9] действием, перспективных в борьбе с ВИЧ-инфекцией [10].

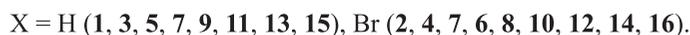
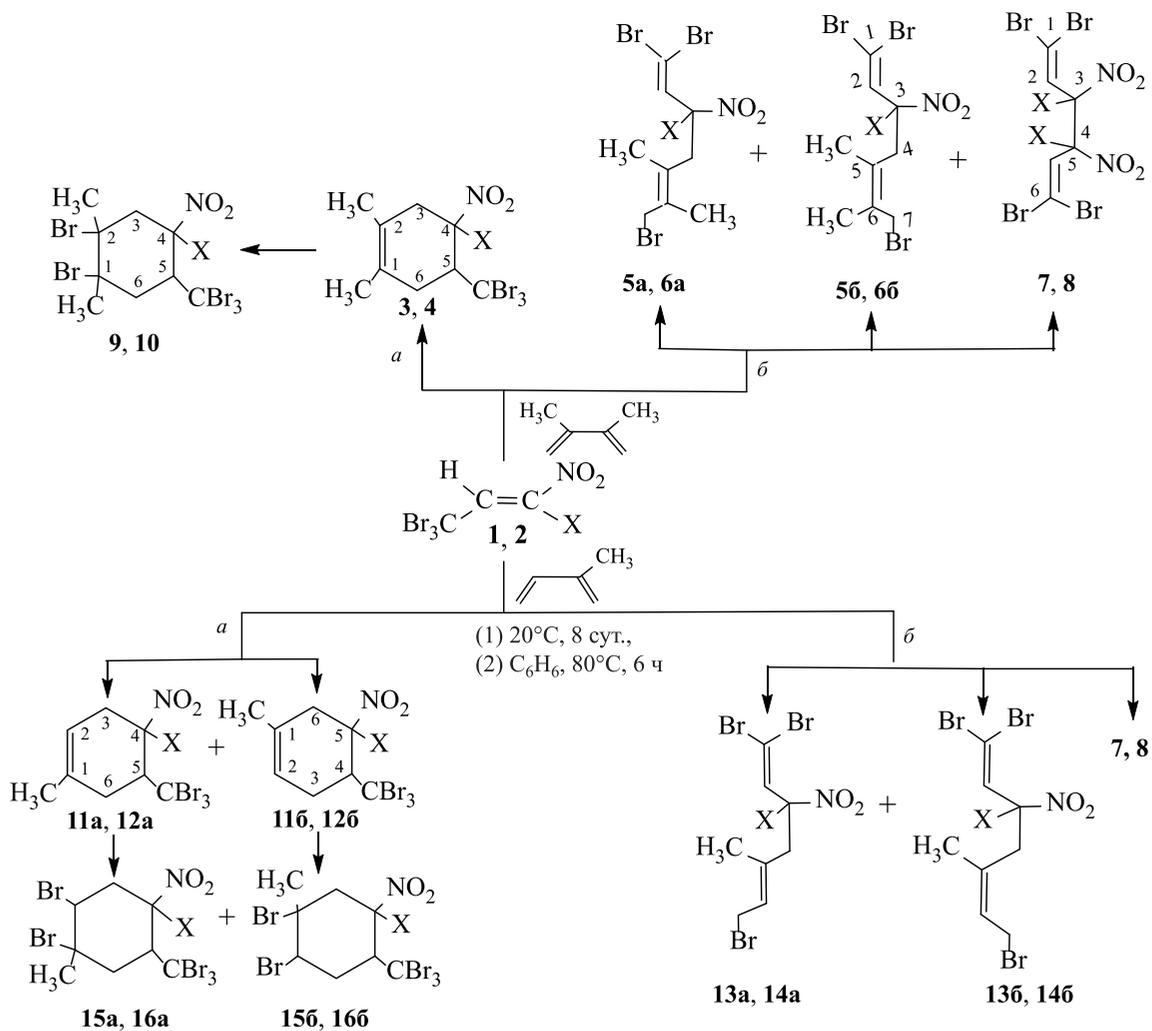
Одним из удобных и доступных методов синтеза функциональных производных циклогексена – это реакция Дильса–Альдера, в которой в качестве диенофилов используются вицинально замещенные нитроалкены с легко модифицируемой группой (CO₂R, SO₂Ph, CHI₃) [11, 12]. Такие ди-

нофилы применяются для синтеза природных биологически активных соединений, в том числе для получения природного анальгетика эпибатидина [13, 14], производных морфина [15], кондуритолов [10].

Получение в реакции диенового синтеза нитроциклогексена, замещенного тригалогенметильной группой, открывает возможность для дополнительной модификации циклической структуры и приводит к усилению фармакологической активности [14].

Согласно литературным данным, 1-нитро-3,3,3-трихлорпроп-1-ен вступает в диеновую конденсацию с алкадиенами (бута-1,3-диен, 2,3-диметилбута-1,3-диен, изопрен, пиперилен) в жестких условиях (многочасовое нагревание в ампуле в

Схема 1.



среде высококипящего растворителя) [16–18]. Ранее нами было показано, что вицинально замещенные нитро- и *гем*-бромнитроалкены с группами CF₃ и CCl₃ в своем составе способны реагировать с алифатическими диенами без нагревания [19].

В настоящей работе нами изучено поведение нитро- и *гем*-бромнитроалкенов, имеющих в своем составе группу CBr₃, в реакциях с алифатическими диенами, которые до настоящего времени в такие реакции не вовлекались. Реакции 1-нитро-3,3,3-трибром- и 1-нитро-1,3,3,3-тетрабромпроп-1-енов **1**, **2** с 2,3-диметилбута-1,3-диеном протекают при комнатной температуре (бензол, 8 сут) по двум конкурирующим направлениям: диенового синтеза (схема 1, путь *a*) и радикального

1,4-присоединения нитроалкена к 1,3-диену (путь *b*). Такое неоднозначное протекание реакции обусловлено возможностью нитроалкенов **1** и **2** в указанных условиях, в отличие от β-нитроалкенов с группами CF₃ и CCl₃ [19], выступать не только в роли диенофилов, но и источников свободных радикалов (за счет CBr₃ группы). Первые приводят к образованию нитроциклогексенов **3** и **4**, а вторые – к изомерным 1,5-гептадиенам **5** и **6**, 1,5-гексадиенам **7** и **8**, а также к дибромнитроциклогексанам **9** и **10** (схема 1).

По аналогичной схеме с нитроалкенами **1** и **2** реагирует изопрен, однако взаимодействие с ним закономерно приводит к образованию более сложной смеси соединений – изомерных циклогексенов

Таблица 1. Условия взаимодействия нитроалкенов **1**, **2** с алифатическими диенами в бензоле

Нитроалкен	Условия	Соотношение, % ^a		
		циклогексены	циклогексаны	1,5-гепта- и гексадиены
2,3-Диметилбута-1,3-диен				
1	20°C, 8 сут	10	55	25
1	80°C, 6 ч	5	20	60
1	20°C, 7 ч, <i>hν</i>	–	–	100
2	20°C, 8 сут	5	25	65
2-Метилбута-1,3-диен				
1	20°C, 8 сут	10	45	35
2	20°C, 8 сут	5	15	75

^a По данным спектроскопии ЯМР ¹H до хроматографирования.

11 и **12**, гепта-1,5-диенов **13** и **14**, гекса-1,5-диенов **7** и **8**, а также дибромциклогексанов **15** и **16**. Варьирование условий реакции (табл. 1) позволило изменить соотношение циклических и ациклических продуктов реакции. При взаимодействии нитроалкена **1** с 2-метил- и 2,3-диметилбута-1,3-диенами при 20°C общий выход циклических аддуктов **3**, **9** и **11**, **15** составил 55–65%. Кипячение реакционной смеси или использование в реакции *гем*-бромнитроалкена **2** приводит к снижению выхода циклоаддуктов до 20–30% с одновременным увеличением доли 1,5-диенов до 60–75%. При УФ облучении реакционной смеси нитроалкена **1** и 2,3-диметилбута-1,3-диена получены исключительно 1,5-диены **5** и **7**, что подтверждает протекание реакции по радикальному механизму Ad_R (схема 1, путь *б*). Образование радикала брома из группы CBr₃ в нитроалкенах **1** и **2**, по-видимому, можно объяснить природой связи C–Br, имеющей значительно большую длину и меньшую энергию по сравнению со связями C–F и C–Cl. Получение радикала галогена (Cl·, Br·) и дигалогенвинилиденового фрагмента (=CHlg₂, Hlg = Cl, Br) с участием группы CHlg₃ описано в работах [20–24].

Строение нитроциклогексенов **3**, **4**, **11** и **12** установлено методами ЯМР ¹H и ИК спектроскопии, а также сопоставлением их спектральных характеристик со спектрами структурно однотипных соединений, имеющих в своем составе группы CO₂R, P(O)(OR)₂, CCl₃ и CF₃ [19, 25, 26]. В ИК спектрах нитроциклогексенов **3**, **4**, **11** и **12** наблюдаются полосы поглощения несопряженной группы NO₂ в областях 1320–1375 и 1560–1575 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H нитроциклогексенов **3**, **4**, **11** и **12** указывают на стереооднородность этих соединений (табл. 2). Об образовании циклогексенов **11**

и **12** в виде региоизомеров свидетельствует удвоение сигналов метильного заместителя и протонов H⁴, H⁵ цикла. Сигналы метиленовых протонов H^{6'}, H^{6''} в спектрах соединений **3**, **4**, **11a**, **12a** и атомов H^{3'}, H^{3''} в соединениях **11b**, **12b** проявляются в виде мультиплетов в диапазоне 2.28–3.22 м. д. с геминальными константами 14.3–18.3 Гц. Под влиянием группы NO₂ сигналы метиленовых протонов H^{3'}, H^{3''} в спектрах соединений **3**, **4**, **11a**, **12a** и атомов H^{6'}, H^{6''} соединений **11b**, **12b** закономерно проявляются в более слабом поле при 2.78–3.88 м. д.

Сигналы нитрометиновых протонов H⁴ в спектрах соединений **3**, **11a** и H⁵ (**11b**) расположены в более слабом поле при 4.99–5.10 м. д. по сравнению с протонами H⁵ в спектрах соединений **3**, **4**, **11a**, **12a** и H⁴ (**11b**, **12b**), соседствующими с группой CBr₃ (3.92–4.02 м. д.). Взаимное расположение групп CBr₃ и NO₂ в молекулах циклогексенов определяли по константам спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов H⁴, H⁵ друг с другом и с протонами соседних метиленовых групп (H^{3'}, H^{3''} и H^{6'}, H^{6''}). Анализ КССВ (табл. 2) этих протонов показал, что в спектрах циклогексенов **3**, **11a**, **12a** они одинаковы (³J_{H⁵H^{6'}} = ³J_{H⁵H^{6''}}; ³J_{H⁴H^{3'}} = ³J_{H⁴H^{3''}}) и находятся в диапазоне 5.80–7.9 Гц, что свидетельствует об аксиальной ориентации указанных групп (схема 2). Это подтверждается и значением вицинальной константы ³J_{H⁴H⁵} = 5.5 Гц для соединения **3** [27].

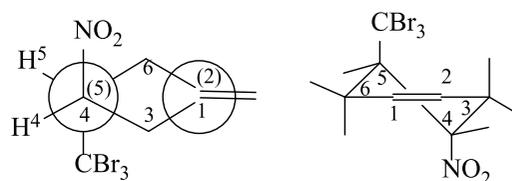
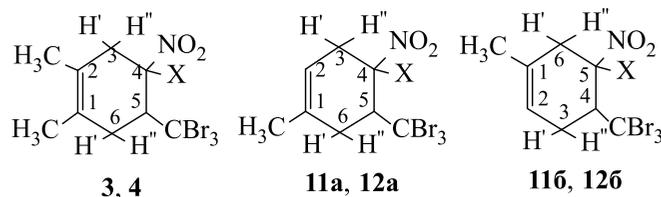
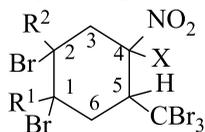
Схема 2.


Таблица 2. Данные спектроскопии ЯМР ^1H (CDCl_3) для нитроциклогексенов **3**, **4**, **11** и **12**

№	X	δ , м. д. (J , Гц)							
		CH_3	CH_3 (C^2H)	C^3H		C^6H		H^4	H^5
				$\text{H}^{3'}$	$\text{H}^{3''}$	$\text{H}^{6'}$	$\text{H}^{6''}$		
3	H	1.76 с	1.73 с	2.82 д. д ($^3J_{\text{H}^{3'}\text{H}^4} = 5.8$, $^2J_{\text{H}^{3'}\text{H}^{3''}} = 16.2$)	2.78 д. д ($^3J_{\text{H}^{3''}\text{H}^4} = 5.8$, $^2J_{\text{H}^{3'}\text{H}^{3''}} = 16.2$)	2.67 д. д ($^3J_{\text{H}^{6'}\text{H}^5} = 7.2$, $^2J_{\text{H}^{6'}\text{H}^{6''}} = 16.3$)	2.28 д. д ($^3J_{\text{H}^{6''}\text{H}^5} = 7.2$, $^2J_{\text{H}^{6'}\text{H}^{6''}} = 16.3$)	4.99 д. т ($^3J_{\text{H}^{3''}\text{H}^4} = 5.8$, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 5.5$)	3.97 д. д ($^3J_{\text{H}^5\text{H}^{6'}} = 7.2$, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 5.5$)
4	Br	1.83 с	1.82 с	3.38 д ($^2J_{\text{H}^{3'}\text{H}^{3''}} = 18.0$)	3.26 д ($^2J_{\text{H}^{3'}\text{H}^{3''}} = 18.0$)	2.96 д. д ($^2J_{\text{H}^{6'}\text{H}^{6''}} = 14.3$, $^3J_{\text{H}^{6'}\text{H}^5} = 6.2$)	2.64 д. д ($^2J_{\text{H}^{6'}\text{H}^{6''}} = 14.3$, $^3J_{\text{H}^{6'}\text{H}^5} = 10.3$)	–	3.92 м
11a	H	1.76 с	(5.46 м)	2.92 д. д ($^3J_{\text{H}^{3'}\text{H}^4} = 7.9$, $^2J_{\text{H}^{3'}\text{H}^{3''}} = 16.8$)	2.80 д. д ($^3J_{\text{H}^{3''}\text{H}^4} = 7.9$, $^2J_{\text{H}^{3'}\text{H}^{3''}} = 16.8$)	2.67 д. д ($^3J_{\text{H}^{6'}\text{H}^5} = 6.1$, $^2J_{\text{H}^{6'}\text{H}^{6''}} = 17.1$)	2.38 д. д ($^3J_{\text{H}^{6''}\text{H}^5} = 6.1$, $^2J_{\text{H}^{6'}\text{H}^{6''}} = 17.1$)	5.10 м	3.98 м
11b		1.81 с	(5.63 м)	2.90 м	2.80 м	3.20–3.65 м		3.94 м	5.02 м
12a	Br	1.76 с	(5.48 м)	3.12 д. д ($^3J_{\text{H}^{3'}\text{H}^4} = 5.8$, $^2J_{\text{H}^{3'}\text{H}^{3''}} = 15.3$)	3.08 д. д ($^3J_{\text{H}^{3''}\text{H}^4} = 5.8$, $^2J_{\text{H}^{3'}\text{H}^{3''}} = 15.3$)	2.67 д. д ($^3J_{\text{H}^{6'}\text{H}^5} = 6.4$, $^2J_{\text{H}^{6'}\text{H}^{6''}} = 18.3$)	2.84 д. д ($^3J_{\text{H}^{6''}\text{H}^5} = 6.4$, $^2J_{\text{H}^{6'}\text{H}^{6''}} = 18.3$)	–	3.94 м
12b		1.86 с	(5.30 м)	3.22 м	2.94 м	3.82 м	2.88 м	4.02 м	–

Таблица 3. Данные спектроскопии ЯМР ^1H для дибромнитроциклогексанов **9**, **10**, **15**, **16**

№	R^1	R^2	X	δ , м. д. (J , Гц)					
				H^1 (CH_3)	H^2 (CH_3)	H^3	H^4	H^5	H^6
9	CH_3	CH_3	H	(2.06 с)	(2.13 с)	2.95 д. д, 3.15 д. д ($^2J_{\text{H}^{3'}\text{H}^{3''}} = 15.6$, $^3J_{\text{H}^{3'}\text{H}^4} = 6.2$, $^3J_{\text{H}^{3''}\text{H}^4} = 6.2$)	5.32 д. т ($^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 4.9$, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^{3'}} = 6.2$, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^{3''}} = 6.2$)	3.92 д. т ($^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 4.9$, $^3J_{\text{H}^5\text{H}^{6'}} = 7.1$, $^3J_{\text{H}^5\text{H}^{6''}} = 7.1$)	2.66 д. д ($^2J_{\text{H}^{6'}\text{H}^{6''}} = 15.6$, $^3J_{\text{H}^{6'}\text{H}^5} = 7.1$, $^3J_{\text{H}^{6''}\text{H}^5} = 7.1$)
10	CH_3	CH_3	Br	(2.13 с)	(2.15 с)	3.86 м	–	3.98 м	3.20 м
15a	H	CH_3	H	3.90 м	(2.08)	3.00 м	5.00 м	3.90 м	2.60 м
15b	CH_3	H	H	(2.10 с)	3.90 м	3.00 м	5.10 м	3.92 м	2.60 м
16a	H	CH_3	H	3.90 м	(2.26 с)	3.25 м	–	3.90 м	2.92 м
16b	CH_3	H	Br	(2.25 с)	3.90 м	3.11 м	–	3.95 м	2.61 м

Таблица 4. Длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле в молекуле 1,2-дибром-5-(трибромметил)-1,2-диметил-4-нитроциклогексана **9**

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω	Угол	τ	Угол	τ
Br ¹ –C ⁷	1.952(7)	O ¹ N ¹ O ²	124.7(7)	Br ¹ C ⁷ Br ³	107.3(4)	C ¹ C ² C ³ C ⁴	–50.4(8)	C ⁶ C ⁵ C ⁷ Br ³	171.8(5)
Br ² –C ⁷	1.956(7)	O ¹ N ¹ C ⁴	117.1(7)	Br ¹ C ⁷ C ⁵	112.0(5)	C ² C ³ C ⁴ C ⁵	53.2(8)	Br ⁵ C ¹ C ⁶ C ⁵	63.6(7)
Br ³ –C ⁷	1.939(6)	O ² N ¹ C ⁴	118.1(6)	Br ⁴ C ² C ¹	106.7(4)	C ³ C ⁴ C ⁵ C ⁶	–51.2(7)	C ⁸ C ¹ C ⁶ C ⁵	178.5(6)
Br ⁴ –C ²	2.010(7)	C ⁴ C ⁵ C ⁶	108.0(5)	C ³ C ² C ⁹	111.5(6)	C ⁴ C ⁵ C ⁶ C ¹	51.9(8)	C ³ C ² C ¹ Br ⁵	–67.2(6)
Br ⁵ –C ¹	2.003(7)	C ⁴ C ⁵ C ⁷	114.6(5)	C ¹ C ² C ³	111.0(6)	C ² C ¹ C ⁶ C ⁵	–52.9(8)	C ³ C ² C ¹ C ⁸	175.6(6)
O ¹ –N ¹	1.224(9)	C ⁶ C ⁵ C ⁷	111.3(5)	Br ⁵ C ¹ C ²	106.8(5)	C ³ C ² C ¹ C ⁶	49.1(8)	C ⁹ C ² C ¹ Br ⁵	60.7(7)
O ² –N ¹	1.214(9)	Br ⁵ C ¹ C ⁸	106.3(5)	Br ⁵ C ¹ C ⁶	106.4(5)	C ⁴ C ³ C ² Br ⁴	65.1(7)	C ⁹ C ² C ¹ C ⁶	177.0(6)
N ¹ –C ⁴	1.527(9)	C ² C ¹ C ⁶	112.6(6)	Br ² C ⁷ Br ³	105.2(4)	C ⁴ C ³ C ² C ⁹	179.6(6)	C ⁹ C ² C ¹ C ⁸	–56.5(9)
C ⁴ –C ⁵	1.546(9)	C ² C ¹ C ⁸	114.3(6)	Br ² C ⁷ C ⁵	111.0(5)	N ¹ C ⁴ C ³ C ²	175.3(6)	Br ⁴ C ² C ¹ Br ⁵	177.7(3)
C ⁵ –C ⁶	1.545(9)	C ⁶ C ¹ C ⁸	110.2(6)	Br ³ C ⁷ C ⁵	113.2(5)	C ⁶ C ⁵ C ⁴ N ¹	–168.1(6)	Br ⁴ C ² C ¹ C ⁶	–66.1(6)
C ⁵ –C ⁷	1.53(1)	N ¹ C ⁴ C ⁵	112.3(6)	C ¹ C ² C ⁹	115.2(6)	C ⁷ C ⁵ C ⁴ N ¹	67.3(7)	Br ⁴ C ² C ¹ C ⁸	60.4(7)
C ³ –C ⁴	1.50(1)	N ¹ C ⁴ C ³	103.1(5)			C ⁷ C ⁵ C ⁴ C ³	–175.8(6)	C ⁵ C ⁴ N ¹ O ¹	57.8(8)
C ² –C ³	1.53(1)	C ³ C ⁴ C ⁵	114.0(6)			C ⁷ C ⁵ C ⁶ C ¹	178.4(6)	C ⁵ C ⁴ N ¹ O ²	–126.1(7)
C ² –C ⁹	1.54(1)	C ² C ³ C ⁴	114.7(6)			C ⁴ C ⁵ C ⁷ Br ¹	56.1(6)	C ³ C ⁴ N ¹ O ¹	–65.4(8)
C ¹ –C ²	1.53(1)	Br ⁴ C ² C ³	106.1(5)			C ⁴ C ⁵ C ⁷ Br ²	176.4(4)	C ³ C ⁴ N ¹ O ²	110.7(8)
C ¹ –C ⁸	1.516(9)	Br ⁴ C ² C ⁹	105.7(5)			C ⁴ C ⁵ C ⁷ Br ³	–65.4(7)		
C ¹ –C ⁶	1.53(1)	C ¹ C ⁶ C ⁵	115.3(5)			C ⁶ C ⁵ C ⁷ Br ¹	–66.7(6)		
C ² –C ³	1.53(1)	Br ¹ C ⁷ Br ²	107.8(4)			C ⁶ C ⁵ C ⁷ Br ²	53.6(7)		

В спектрах ЯМР ¹H циклогексенов **11** и **12** олефиновые протоны проявляются в диапазоне 5.30–5.63 м. д. По положению сигнала метильных групп идентифицировали региоизомеры **a** и **б** циклогексенов **11** и **12**. Сигнал группы CH₃ в изомере **б** закономерно проявляется в более слабом поле (1.81 и 1.86 м. д.) по сравнению с сигналом (1.76 м. д.) изомера **a**.

В спектрах ЯМР ¹H нитроциклогексанов **9**, **10**, **15** и **16** (табл. 3), как и в спектрах соответствующих нитроциклогексенов **3**, **4**, **11** и **12** (табл. 2), сигналы метиновых H⁴, H⁵ и метиленовых H^{3'}, H^{3''}, H^{6'}, H^{6''} протонов проявляются в виде мультиплетов. Протоны метиленовых групп этих соединений резонируют в диапазоне 2.60–3.86 м. д. с геминальной константой 14.3–15.6 Гц. Сигналы нитрометиновых протонов H⁴ в циклогексанах **9**, **15** резонируют в более слабом поле 5.00–5.32 м. д. по сравнению с сигналами метиновых протонов H⁵ при 3.90–3.92 м. д. Значение вицинальной константы ³J_{H⁴H⁵} = 4.9 Гц в спектре соединения **9** свидетельствует об *анти*-расположении групп NO₂ и CBr₃ относительно связи C⁴–C⁵ и об их аксиальной ориентации. Сигналы геминальных к атомам Br метильных групп находятся в слабом поле (2.06–2.26 м. д.), как и сигналы метильных групп в ароматических соединениях [27].

Молекулярная структура соединения **9** подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (табл. 4). В молекуле соединения **9** шестичленный цикл принимает конформацию уплощенного кресла (рис. 1), абсолютные значения внутрициклических торсионных углов лежат в пределах 49.1(8)–53.2(8)° (табл. 4). Вицинальные атомы брома у атомов C¹, C² находятся в аксиальном положении (*анти*-конформация), торсионный угол Br⁴C²C⁵Br⁵ равен 177.7(3)°. Группы NO₂ и CBr₃ при атомах C⁴, C⁵ лежат в экваториальной плоскости в *гош*-конформации, торсионный угол N¹C⁴C⁵C⁷ 67.3(7)°. *гош*-Конформация заторможе-

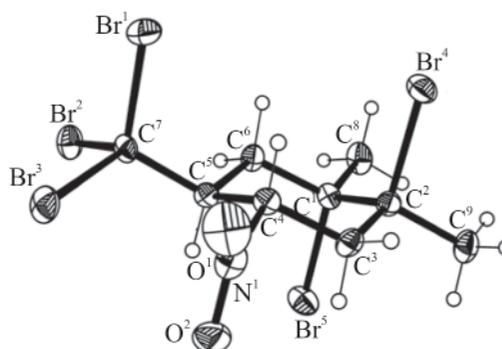
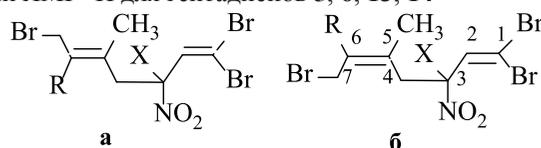

Рис. 1. Общий вид молекулы 1,2-дибром-5-(трибромметил)-1,2-диметил-4-нитроциклогексана **9** в кристалле.

Таблица 5. Данные спектроскопии ЯМР ^1H для гептадиенов **5**, **6**, **13**, **14**

№	X	δ , м. д. (J , Гц)								
		R	CH ₃	H ²	H ³	H ⁴		H ⁶ (CH ₃)	H ⁷	
						H'	H''		H'	H''
5a	H	CH ₃	1.81 с	6.71 д ($^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 9.2$)	5.24 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 16.8$, $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 9.2$)	2.94 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 16.8$, $^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 13.7$)	2.65 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4''} = 7.3$, $^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 13.7$)	(1.70 с)	3.95 д ($^2J_{\text{H}^7\text{H}^7''} = 9.8$)	3.82 д ($^2J_{\text{H}^7\text{H}^7''} = 9.8$)
5б			1.76 с	6.80 д ($^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 9.2$)	5.30 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 16.8$, $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 9.2$)	2.94 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 16.8$, $^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 13.7$)	2.65 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4''} = 6.9$, $^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 14.4$)	(1.80 с)	4.01 д ($^2J_{\text{H}^7\text{H}^7''} = 10.4$)	3.80 д ($^2J_{\text{H}^7\text{H}^7''} = 10.4$)
6a	Br	CH ₃	1.83 с	7.34 с	–	3.58 д ($^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 16.6$)	3.37 д ($^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 16.6$)	(1.85 с)	3.95 м	3.85 м
6б			1.80 с	7.32 с	–	3.46 д ($^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 17.9$)	3.29 д ($^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 17.9$)	(1.83 с)	3.95 м	3.85 м
13a	H	H	1.81 с	6.68 д ($^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 9.2$)	5.24 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 15.3$, $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 9.2$)	2.84 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 15.3$, $^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 14.2$)	2.61 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4''} = 8.2$, $^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 14.2$)	5.63 д. д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7} = 8.5$, $^3J_{\text{H}^6\text{H}^7''} = 8.9$)	3.81 д. д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7} = 8.5$, $^2J_{\text{H}^7\text{H}^7''} = 11.4$)	3.88 д. д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7''} = 8.9$, $^2J_{\text{H}^7\text{H}^7''} = 10.4$)
13б			1.77 с	6.70 д ($^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 9.2$)	5.50 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 15.7$, $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 9.2$)	2.84 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 15.3$, $^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 14.3$)	2.72 д. д ($^3J_{\text{H}^3\text{H}^4''} = 6.7$, $^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 14.3$)	5.36 д. д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7} = 9.2$, $^3J_{\text{H}^6\text{H}^7''} = 8.9$)	3.94 д. д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7} = 9.2$, $^2J_{\text{H}^7\text{H}^7''} = 12.5$)	3.88 д. д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7''} = 8.9$, $^2J_{\text{H}^7\text{H}^7''} = 12.5$)
14a	Br	H	1.78 с	7.29 с	–	3.55 д ($^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 14.5$)	3.36 д ($^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 14.5$)	5.66 д. д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7} = 8.4$, $^3J_{\text{H}^6\text{H}^7''} = 8.4$)	3.90 д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7} = 8.4$)	3.88 д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7''} = 8.4$)
14б			1.81 с	7.09 с	–	3.20 д ($^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 14.3$)	2.92 д ($^2J_{\text{H}^4\text{H}^4''} = 14.5$)	5.60 д. д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7} = 8.5$, $^3J_{\text{H}^6\text{H}^7''} = 8.7$)	3.90 д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7} = 8.5$)	3.80 д ($^3J_{\text{H}^6\text{H}^7''} = 8.7$)

на благодаря сокращенным внутримолекулярным контактам $\text{Br}^3 \cdots \text{O}^1$ 3.262(7) Å и $\text{Br}^3 \cdots \text{O}^2$ 3.366(7) Å. В кристаллической структуре наблюдаются сокращенные контакты $\text{Br}^4 \cdots \text{Br}^5$ 3.604(1) Å и $\text{Br}^1 \cdots \text{O}^1$ 3.249(7) Å. Суммы ван-дер-ваальсовых радиусов $\text{Br} \cdots \text{Br}$ и $\text{Br} \cdots \text{O}$ составляют 3.74 и 3.45 Å [28].

В спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C гепта-1,5-диенов **5**, **6**, **13** и **14** (табл. 5) проявляются сигналы всех протонов и ядер атомов углерода. В спектрах соединений **5** и **13** сигналы метильных групп проявляются в виде синглета в диапазоне 1.76–1.83 м. д., нитрометиновые протоны H^3 резонируют в обла-

Таблица 6. Длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле 1,1,3,7-тетрабром-5-метил-3-нитрогепта-1,5-диена **14a**

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	τ
Br ¹ -C ¹	1.868(5)	O ¹ N ¹ O ²	125.9(4)	O ¹ N ¹ C ³ Br ³	170.9(3)
Br ² -C ¹	1.890(5)	O ¹ N ¹ C ³	113.9(4)	O ¹ N ¹ C ³ C ²	51.7(5)
Br ³ -C ³	1.956(5)	O ² N ¹ C ³	119.8(4)	O ¹ N ¹ C ³ C ⁴	-69.6(5)
Br ⁴ -C ⁷	1.972(7)	Br ¹ C ¹ Br ²	113.5(3)	O ² N ¹ C ³ Br ³	-16.0(5)
O ¹ -N ¹	1.237(5)	C ⁴ C ⁵ C ⁶	118.3(5)	O ² N ¹ C ³ C ²	-135.2(5)
O ² -N ¹	1.219(5)	C ⁴ C ⁵ C ⁸	117.5(4)	O ² N ¹ C ³ C ⁴	103.5(5)
N ¹ -C ³	1.550(6)	C ⁶ C ⁵ C ⁸	124.1(5)	Br ¹ C ¹ C ² C ³	-0.6(8)
C ¹ -C ²	1.305(7)	Br ¹ C ¹ C ²	125.6(4)	Br ² C ¹ C ² C ³	177.4(4)
C ³ -C ⁴	1.533(8)	Br ² C ¹ C ²	120.9(4)	C ¹ C ² C ³ Br ³	-72.1(6)
C ² -C ³	1.490(7)	Br ³ C ³ C ²	109.0(3)	C ¹ C ² C ³ N ¹	46.4(7)
C ⁴ -C ⁵	1.511(7)	C ⁵ C ⁶ C ⁷	126.0(5)	C ¹ C ² C ³ C ⁴	165.7(5)
C ⁵ -C ⁶	1.338(7)	Br ⁴ C ⁷ C ⁶	110.5(4)	Br ³ C ³ C ⁴ C ⁵	59.2(5)
C ⁵ -C ¹³	1.490(8)	C ¹ C ² C ³	129.3(5)	N ¹ C ³ C ⁴ C ⁵	-58.3(5)
C ⁶ -C ⁷	1.468(7)	Br ³ C ³ N ¹	107.7(3)	C ² C ³ C ⁴ C ⁵	-179.7(4)
		Br ³ C ³ C ⁴	110.8(3)	C ³ C ⁴ C ⁵ C ⁶	-95.6(5)
		N ¹ C ³ C ²	110.9(4)	C ³ C ⁴ C ⁵ C ⁸	85.7(6)
		N ¹ C ³ C ⁴	107.6(4)	C ⁴ C ⁵ C ⁶ C ⁷	178.5(5)
		C ² C ³ C ⁴	110.7(4)	C ⁸ C ⁵ C ⁶ C ⁷	-3.0(8)
		C ³ C ⁴ C ⁵	117.4(4)	C ⁵ C ⁶ C ⁷ Br ⁴	110.7(6)

сти 5.24–5.50 м. д. с характерными вицинальными константами с соседними протонами $^3J_{\text{H}^3\text{H}^2} = 9.2$, $^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 15.3\text{--}16.8$, $^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 6.7\text{--}8.4$ Гц; сигналы метиленовых протонов H^{4'}, H^{4''} проявляются в области 2.61–2.94 м. д.

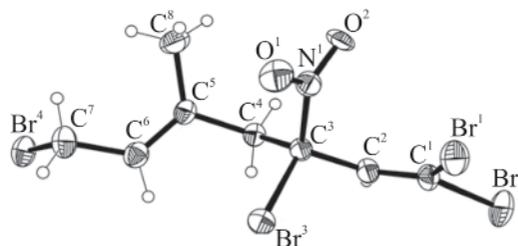
В спектрах соединений **6** и **14** сигналы метиленовых протонов H^{4'}, H^{4''} закономерно претерпевают слабopольное смещение до 2.92–3.58 м. д. Сигналы протонов группы CH₂Br под влиянием соседнего атома брома проявляются в более слабом поле в области 3.80–4.01 м. д. с геминальной и вицинальной константами $^2J_{\text{H}^4\text{H}^3} = 9.8\text{--}12.5$ и $^3J_{\text{H}^6\text{H}^7} = 8.4\text{--}9.2$ Гц соответственно. Сигналы олефиновых протонов у атома C⁶ в спектрах соединений **13** и **14** проявляются в области 5.36–5.66 м. д., а сигналы протонов у атома углерода C² под влиянием NO₂-группы смещаются в область 6.68–6.80 м. д. ($^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 9.2$ Гц) в спектрах соединений **5** и **13**. В спектрах бромзамещенных диенов **6** и **14** эти протоны проявляются синглетами в области 7.09–7.34 м. д. В спектре соединения **14a** диастереотопные протоны метиленовой группы закономерно проявляются в виде двух дублетов при 3.36 и 3.55 м. д. с геминальной константой 14.5 Гц.

По данным рентгеноструктурного анализа, соединения **14a** (рис. 2, табл. 6) группы CH₃ и CH₂Br

находятся в *цис*-положении относительно связи C⁵=C⁶, о чем свидетельствует величина торсионного угла C⁷C⁶C⁵C⁸ -3.0(8)°. Кратная связь C¹=C² несколько укорочена [1.305(7) Å] по сравнению со связью C⁵=C⁶ [1.340(7) Å].

В спектрах ЯМР ¹³C гептадиенов **5a**, **6**, **6a** сигналы *sp*³-гибридизованных атомов имеют широкий диапазон проявления. Сигналы атомов углерода метильных групп находятся в диапазоне 16.73–18.54 м. д., атомов C⁷ – при 26.62–36.16 м. д., атомов C⁴ – при 38.29–51.16 м. д., атомов C³ – при 85.85–92.70 м. д. Атомы углерода в *sp*²-гибридизации имеют более слабopольные сигналы в диапазоне 126.07–131.43 м. д.

В спектрах ЯМР ¹H гекса-1,5-диенов **7** и **8** присутствуют сигналы всех структурных фрагментов


Рис. 2. Общий вид молекулы **14a** в кристалле.

молекул. В спектре соединения **7** наблюдается удвоение сигналов олефиновых (H^2 , H^5) и нитрометиновых (H^3 , H^4) протонов, резонирующих в виде мультиплетов в диапазоне 7.20–7.50 и 4.10–4.40 м. д. соответственно с вицинальными константами $J_{H^2H^3} = 7.3$ и $J_{H^4H^5} = 7.2$ Гц. Константа $^3J_{H^3H^4} = 15.0$ Гц свидетельствует об *анти*-конформации этиленовых фрагментов относительно связи C^3-C^4 .

Таким образом, вицинально замещенные нитро- и *гем*-бромнитроалкены с группой $СВr_3$ в своем составе реагируют с алифатическими диенами (2,3-диметилбута-1,3-диеном и изопреном), в отличие от 1-нитро- и 1-бром-1-нитро-3,3,3-трифтор(трихлор)проп-1-ена, по двум конкурирующим направлениям и образуют продукты диенового синтеза и радикального 1,4-присоединения нитроалкена к 1,3-диенам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^1H-^{13}C$ НМРС, $^1H-^{13}C$ НМВС регистрировали на спектрометре Jeol ECX400A с рабочими частотами 100.52 (^{13}C) и 399.78 МГц (1H) в дейтерохлороформе-*d* с использованием остаточного сигнала недеитерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры получали на Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 для растворов образцов в хлороформе. Индивидуальные соединения выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле марки Chemapol 100/200 с использованием растворителей по методике [29]. Анализ методом ТСХ проводили на пластинах Silufol-254 в смеси гексан–ацетон (3:2), проявитель – УФ лампа. Соотношение изомеров определяли с помощью спектроскопии ЯМР 1H до проведения колоночного хроматографирования.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединений **9** и **14a**, выращенных из гексана, выполнен в группе рентгеноструктурного анализа Центра спектральной информации Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН при 296(2) К на дифрактометре Bruker Карра APEX II (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Введена поправка на поглощение по программе SADABS [30]. Структуры расшифровывали прямым методом по программе SHELXS-97 [31] и уточняли в анизотропно-изотропном (для H) приближении по программе SHELXL-97 [31]. Позиции водородов

рассчитаны геометрически, параметры атомов H уточняли в изотропном приближении в модели *наездника*.

Монокристаллы соединения **9** моноклинные, $C_9H_{12}Br_5NO_2$, M 565.75, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 9.0138(3)$, $b = 12.2436(4)$, $c = 13.8035(6)$ Å, $\beta = 104.149(2)^\circ$, $V = 1477.16(9)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2.544$ г/см³, $\mu(MoK_\alpha) = 13.592$ мм⁻¹, размер образца $0.56 \times 0.28 \times 0.12$ мм³, трансмиссия 0.0303–0.0941, $F(000) = 1056$, измерено 14758 отражений в интервале θ 2.3–27.0°, $-11 \leq h \leq 11$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$, полнота 99.6%, 3235 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.072$, 156 параметров), 2424 наблюдаемых отражений [$R = 0.0516$, $I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1371$ для всех независимых отражений, GOOF 1.074, остаточная электронная плотность 1.32 / -1.08 e/Å³.

Монокристаллы соединения **14a** моноклинные, $C_8H_9Br_4NO_2$, M 470.76, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 13.498(1)$, $b = 6.1309(4)$, $c = 16.641(1)$ Å, $\beta = 106.464(3)^\circ$, $V = 1320.7(2)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2.368$ г/см³, $\mu(MoK_\alpha) = 12.170$ мм⁻¹, размер образца $0.23 \times 0.11 \times 0.10$, трансмиссия 0.1279–0.2597, $F(000) = 880$, измерено 24189 отражений в интервале $\theta = 1.6$ –26.0°, $-16 \leq h \leq 16$, $-7 \leq k \leq 7$, $-20 \leq l \leq 20$, полнота 99.7%, 2613 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.058$, 145 параметров, 9 ограничений), 1933 наблюдаемых отражений [$R = 0.0335$, $I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1143$ для всех независимых отражений, GOOF 1.127, остаточная электронная плотность 0.70 / -0.80 e/Å³.

Атомные координаты, длины связей и углы молекул соединений **9** и **14a** депонированы в Кембриджскую базу структурных данных [32] [CCDC 1996964 (**14a**) и 1996965 (**9**)].

Нитроалкены **1**, **2** получали по известным литературным методикам [33–35].

1,2-Диметил-5-(трибромметил)-4-нитроциклогекс-1-ен (3), **1,1,7-трибром-5,6-диметил-3-нитрогепта-1,5-диены (5a, б)**, **1,2-дибром-5-(трибромметил)-1,2-диметил-4-нитроциклогексан (9)**, **1,1,6,6-тетрабром-3,4-динитрогекса-1,5-диен (7)**. *a.* К раствору 1.00 г (0.003 моль) 1-нитро-3,3,3-трибромпроп-1-ена **1** в 5 мл абсолютного бензола прибавляли 0.38 г (0.0045 моль) 2,3-диметилбута-1,3-диена. Полученную смесь выдерживали при 20°C в течение 8 сут. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и получали 0.86 г (51%) соединения **9**, т. пл.

128–129°C (разл.). Найдено, %: С 19.13; Н 2.14; N 2.50. $C_9H_{12}Br_5NO_2$. Вычислено, %: С 19.11; Н 2.14; N 2.48.

Фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле, элюенты – гексан, CCl_4 , бензол. Из раствора в гексане выделяли 0.14 г (11%) гептадиенов **5а** и **5б** в соотношении 4:1, R_f 0.85, 0.74. Найдено, %: С 26.61; Н 2.98; N 3.43. $C_9H_{12}Br_3NO_2$. Вычислено, %: С 26.63; Н 2.98; N 3.45.

Из раствора в CCl_4 выделяли 0.07 г смеси гептадиенов **5а**, **б** и гексадиена **7**. Из раствора в бензоле выделяли 0.1 г (8%) соединения **3**, R_f 0.62. Найдено, %: С 26.63; Н 2.95; N 3.42. $C_9H_{12}Br_3NO_2$. Вычислено, %: С 26.63; Н 2.98; N 3.45.

б. К раствору 1.00 г (0.003 моль) 1-нитро-3,3,3-трибромпроп-1-ена **1** в 5 мл абсолютного бензола прибавляли 0.38 г (0.0045 моль) 2,3-диметилбута-1,3-диена и облучали 7 ч УФ лампой ($\lambda = 365$ нм) при 20°C. Реакционную смесь упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле. Элюировали гексаном, CCl_4 , $CHCl_3$. Из раствора в гексане выделяли 0.60 г (48%) гепта-1,5-диенов **5а** и **5б** в соотношении 5:1, R_f 0.85, 0.74. Из раствора в CCl_4 выделяли 0.22 г смеси соединений **5а**, **б** и **7**. Из раствора в $CHCl_3$ получали 0.12 г (23%) гекса-1,5-диена **7**, R_f 0.68. Найдено, %: С 14.80; Н 0.84; N 5.74. $C_6H_4Br_4N_2O_4$. Вычислено, %: С 14.78; Н 0.83; N 5.74.

Повторным хроматографированием смеси соединений **5а**, **б** получили 0.42 г (33%) гептадиена **5а**, R_f 0.85. Найдено, %: С 26.60; Н 3.00; N 3.48. $C_9H_{12}Br_3NO_2$. Вычислено, %: С 26.63; Н 2.98; N 3.45.

4-Бром-1,2-диметил-4-нитро-5-трибромметилциклогекс-1-ен (4), 1,1,3,7-тетрабром-5,6-диметил-3-нитрогепта-1,5-диены (6а, б), 1,2,4-трибром-5-(трибромметил)-1,2-диметил-4-нитроциклогексан (10), 1,1,3,4,6,6-гексабром-3,4-динитрогекса-1,5-диен (8). Реакцию 1.00 г (0.0025 моль) нитроалкена **2** и 0.38 г (0.0045 моль) 2,3-диметилбута-1,3-диена проводили по вышеописанной методике. Из раствора в гексане выделяли 0.29 г (18%) соединения **10**, R_f 0.81. Найдено, %: С 16.79; Н 1.70; N 2.16. $C_9H_{11}Br_6NO_2$. Вычислено, %: С 16.77; Н 1.72; N 2.17.

Из раствора в CCl_4 выделяли 0.72 г смеси соединений **6а**, **б** и **4**. Из бензольной фракции получали 0.08 г (16%) гекса-1,5-диена **8**, R_f 0.61. Найдено,

%: С 11.18; Н 0.33; N 4.36. $C_6H_2Br_6N_2O_4$. Вычислено, %: С 11.16; Н 0.31; N 4.34.

Повторным хроматографированием смеси соединений **6а**, **б** и **4** из гексановой фракции получали 0.54 г (45%) гептадиенов **6а** и **6б** в соотношении 3:1, R_f 0.78, 0.65. Найдено, %: С 22.32; Н 2.31; N 2.87. $C_9H_{11}Br_4NO_2$. Вычислено, %: С 22.30; Н 2.29; N 2.89.

1-Метил-5(4)-трибромметил-4(5)-нитроциклогекс-1-ены (11а, б), 1,1,7-трибром-5-метил-3-нитрогепта-1,5-диены (13а, б), 1,2-дибром-1-метил-4(5)-нитро-5(4)-трибромметилциклогексаны (15а, б), 1,1,6,6-тетрабром-3,4-динитрогекса-1,5-диен (7). Реакцию 1.00 г (0.003 моль) нитроалкена **1** и 0.31 г (0.0045 моль) 2-метилбута-1,3-диена проводили аналогично. Из первой гексановой фракции выделяли 0.75 г смеси соединений **11а**, **б** и **15а**, **б**. Четыреххлористым углеродом элюировали 0.20 г (17%) диенов **13а** и **13б**, 1:1, R_f 0.56, 0.41. Найдено, %: С 24.54; Н 2.57; N 3.59. $C_8H_{10}Br_3NO_2$. Вычислено, %: С 24.52; Н 2.57; N 3.57.

Из бензольной фракции выделяли 0.11 г смеси гепта-1,5- и гекса-1,5-диенов **13а**, **б** и **7**.

Повторным хроматографированием смеси соединений **11а**, **б** и **15а**, **б** из гексановой фракции получали 0.63 г (38%) циклогексанов **15а**, **б**, R_f 0.70, 0.65. Найдено, %: С 17.44; Н 1.80; N 2.57. $C_8H_{10}Br_5NO_2$. Вычислено, %: С 17.42; Н 1.83; N 2.54.

4(5)-Бром-1-метил-5(4)-трибромметил-4(5)-нитроциклогекс-1-ены (12а, б), 1,1,3,7-тетрабром-5-метил-3-нитрогепта-1,5-диены (14а, б), 1,2,5-трибром-4(бромметил)-1-метил-5-нитроциклогексаны (16а, б), 1,1,3,4,6,6-гексабром-3,4-динитрогекса-1,5-диен (8). Реакцию 1.00 г (0.0025 моль) нитроалкена **2** и 0.31 г (0.0045 моль) 2-метилбута-1,3-диена проводили аналогично. Реакционную смесь хроматографировали на силикагеле, элюенты – гексан, CCl_4 , бензол. Из раствора в гексане выделяли 0.25 г смеси соединений **12а**, **б** и **16а**, **б**. Из раствора в CCl_4 выделяли 0.74 г (63%) смеси диенов **14а** и **14б**, 10:1. Бензолом элюировали 0.08 г (5%) гексадиена **8**. Повторным хроматографированием смеси соединений **14а**, **б** получали 0.5 г (42%) диена **14а**, т. пл. 70–72°C. Найдено, %: С 20.43; Н 1.93; N 2.99. $C_8H_9Br_4NO_2$. Вычислено, %: С 20.41; Н 1.93; N 2.98.

Повторным хроматографированием смеси соединений **14а, б** и **16а, б** получали 0.16 г (10%) циклогексанов **16а, б**, R_f 0.64, 0.57. Найдено, %: С 15.28; Н 1.42; N 2.24. $C_8H_9Br_6NO_2$. Вычислено, %: С 15.24; Н 1.44; N 2.22.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектры ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$, 1H - ^{13}C НМРС, 1H - ^{13}C НМВС и ИК спектры получены в Центре коллективного пользования спектроаналитического центра Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ono N. The Nitro Group in organic synthesis. Organic Nitro Chem. Ser. New York: VCH, 2001. P. 372.
2. Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. Conjugated Nitro Compounds. Chichester: John Wiley and Sons, 1994. 256 p.
3. Nakai K., Kamoshita M., Doi T., Yamada H., Takahashi T. // Tetrahedron Lett. 2001. Vol. 42. N 44. P. 7855. doi 10.1016/S0040-4039(01)01655-0
4. Poigny S., Nouri S., Chiaroni A., Guyot M., Samadi M. // J. Org. Chem. 2001. Vol. 66. N 22. P. 7263. doi 10.1021/jo010154c
5. Carballares S., Craig D., Lane C.A.L., MacKenzie A.R., Mitchell W.P., Wood A. // Chem. Commun. 2000. N 18. P. 1767. doi 10.1039/B005533F
6. Jwamatsu S., Matsubara K., Nagashima H. // J. Org. Chem. 1999. Vol. 64. N 26. P. 9625. doi 10.1021/jo9912146
7. Arce E., Carreno M.C., Cid M.B., Ruano J.L. // J. Org. Chem. 1994. Vol. 59. N 12. P. 3421. doi 10.1021/jo00091a035
8. Node M., Jmazato H., Kurosaki R., Kawano Y., Inoue T., Nishide K., Fuji K. // Heterocycles. 1996. Vol. 42. N 2. P. 811. doi 10.3987/COM-95-S88
9. Chandler M., Conroy R., Cooper A.W.J., Lamont R.B., Scicinski J.J., Smart J.E., Storer R., Weir N.G., Wilson R.D., Wyatt P.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1995. N 9. P. 1189. doi 10.1039/P19950001189
10. Cere V., Montovani G., Peri F., Pollicino S., Ricci A. // Tetrahedron. 2000. Vol. 56. N 9. P. 1225. doi 10.1016/S0040-4020(00)00011-9
11. Burkett H., Wright W. // J. Org. Chem. 1960. Vol. 25. N 2. P. 276. doi 10.1021/jo01072a614
12. Ono N., Kamimura A., Kaji A. // J. Org. Chem. 1988. Vol. 53. N 2. P. 251. doi 10.1021/jo00237a005
13. Albertini E., Barco S., Benetti S., De Risi C., Pollini G.P., Romagnoli R., Zanirato V. // Tetrahedron Lett. 1994. Vol. 35. N 49. P. 9297. doi 10.1016/0040-4039(94)88492-7
14. Habermann J., Ley S.V., Scott J.S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1999. N 10. P. 1253. doi 10.1039/A901802F
15. Barltrop J.A., Nicholson J.S. // J. Chem. Soc. 1951. P. 2524. doi 10.1039/JR9510002524.
16. Дудинская А.А., Швехгеймер Г.А., Новиков С.С., Словецкий В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 3. С. 524; Dudinskaya A.A., Shvekhgeimer G.A., Novikov S.S. // Russ. Chem. Bull. 1961. Vol. 10. N 3. P. 484. doi 10.1007/BF01131073
17. Дудинская А.А., Швехгеймер Г.А., Новиков С.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 3. С. 522; Dudinskaya A.A., Shvekhgeimer G.A., Novikov S.S. // Russ. Chem. Bull. 1961. Vol. 10. N 3. P. 482. doi 10.1007/BF01131072
18. Дудинская А.А., Новиков С.С., Швехгеймер Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 2024; Dudinskaya A.A., Novikov S.S., Shvekhgeimer G.A. // Russ. Chem. Bull. 1965. Vol. 14. N 11. P. 1988. doi 10.1007/BF00845896
19. Анисимова Н.А., Слободчикова Е.К., Берестовицкая В.М., Иванова М.Е., Кузжаева А.А., Рыбалова Т.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 738; Anisimova N.A., Slobodchikova E. K., Berestovitskaya V.M., Ivanova M.E., Kuzhaeva A.A., Rybalova T.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 5. P. 738. doi 10.1134/S1070363218050079
20. Васильева Т.Т., Достовалова В.И., Германова Л.Ф., Нелюбин Б.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. N. 8. С. 1810.
21. Васильева Т.Т., Кочеткова В.А., Достовалова В.И., Нелюбин Б.В., Фрейдлина Р.Х. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. N. 11. С. 2558.
22. Menezes F.G., Zucco H.G. // Quim. Nova. 2010. Vol. 33. N 10. P. 2233.
23. Sahu B., Gururaja G.N., Mobin S.M., Namboothiri I.N.N. // J. Org. Chem. 2009. Vol. 74. P. 2601.
24. Brigmann G., Feineis D., Brückner R., Blank M., Peters K., Peters E.-M., Reichmann H., Janetzky B., Grote C., Clement H.-W., Wesenmann W // Bioorg. Med. Chem. 2000. Vol. 8. P. 1467.
25. Кузжаева А.А., Берестовицкая В.М., Дейко Л.И., Анисимова Н.А., Беркова Г.А. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1752; Kuzhaeva A.A., Berestovits-

- kaya V.M., Deiko L.I., Anisimova N.A., Berkova G.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 10. P. 1652. doi 10.1023/A:1023360322616
26. *Берестовицкая В.М., Анисимова Н.А., Кузжаева А.А., Беркова Г.А., Дейко Л.И.* // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 1. С. 29; *Berestovitskaya V.M., Anisimova N.A., Kuzhaeva A.A., Berkova G.A., Deiko L.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N 1. P. 25. doi 10.1134/S1070363207010045
27. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. С. 438.
28. *Rowland R.S., Taylor R.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 7384.
29. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1978. С. 437.
30. *Sheldrick G.M.* SADABS, Program for area detector adsorption correction, Institute for Inorganic Chemistry, University of Göttingen, Germany, 1996.
31. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
32. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. (B). 2002. Vol. 58. P. 380. doi 10.1107/S0108768102003890
33. *Durden J.A., Heywood D.L., Sousa A.A., Spurr H.W.* // J. Agr. Food Chem. 1970. Vol. 18. N 1. P. 50. doi 10.1021/jf60167a011
34. *Dornow A., Muller A.* // Chem. Ber. 1960. Bd 93. H. 1. P. 32. doi 10.1002/cber.19600930108
35. *Анисимова Н.А., Слободчикова Е.К., Кузжаева А.А., Стукань Е.В., Багрянская И.Ю., Берестовицкая В.М.* // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 10. С. 1391; *Anisimova N.A., Slobodchikova E.K., Kuzhaeva A.A., Stukan' E.V., Bagryanskaya I.Yu., Berestovitskaya V.M.* // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 10. P. 1379. doi 10.1134/S1070428016100018

Reactions of 1-Nitro-3,3,3-tribromomethyl- and 1-Nitro-1,3,3,3-tetrabromomethylpropenes with Aliphatic Dienes

N. A. Anisimova^{a,b,*}, E. K. Slobodchikova^a, M. E. Ivanova^c, T. V. Rybalova^{d,e}

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

^b St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, 191186 Russia

^c Altai State Agricultural University, Barnaul, 656049 Russia

^d Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^e Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Received May 11, 2020; revised May 11, 2020; accepted May 20, 2020

The reaction of 1-nitro-3,3,3-tribromomethyl- and 1-nitro-1,3,3,3-tetrabromomethylpropenes with 2,3-dimethyl- and 2,3-dimethyl-1,3-butadienes afforded cyclohexenes, cyclohexanes and 1,5-heptadienes functionalized with the nitro- and tribromomethyl groups. Structure of the resulting compounds was characterized by IR, NMR ¹H, ¹³C spectroscopy and X-ray diffraction analysis methods.

Keywords: 1-nitro-3,3,3-tribromopropenes, cyclohexenes, cyclohexanes, 1,5-heptadienes, Diels–Alder reaction, 1,4-addition