

УДК 547.332;547.391.1;547.8

АЛКИЛ-3-НИТРОАКРИЛАТЫ В РЕАКЦИЯХ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СН-КИСЛОТАМИ

© 2020 г. В. В. Пелипко, М. А. Курицына, 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 6 мая 2020 г.

После доработки 6 мая 2020 г.

Принято к печати 16 мая 2020 г.

Взаимодействие алкил-3-нитроакрилатов с гетероциклическими СН-кислотами – 1,3-диметилпиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионом, 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-оном, 4-гидрокси-5-метил-2*H*-пиран-2-оном, 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-оном протекает в присутствии катализатора Родионова и приводит к образованию аддуктов Михаэля, строение которых охарактеризовано методами спектроскопии ИК, ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{15}N .

Ключевые слова: нитроакрилат, СН-кислота, катализатор Родионова, нуклеофильное присоединение, аддукт Михаэля

DOI: 10.31857/S0044460X20080041

Продолжающиеся исследования непредельных нитросоединений демонстрируют высокую значимость этого класса веществ для развития теоретической органической химии и ее прикладных аспектов [1–6]. Алкил-3-нитроакрилаты – оригинальные представители сопряженных нитроалкенов [6, 7]. Высокая электрофильность кратной связи $\text{C}=\text{C}$ позволяет использовать их в качестве эффективных субстратов в реакциях с нуклеофильными реагентами [8–10].

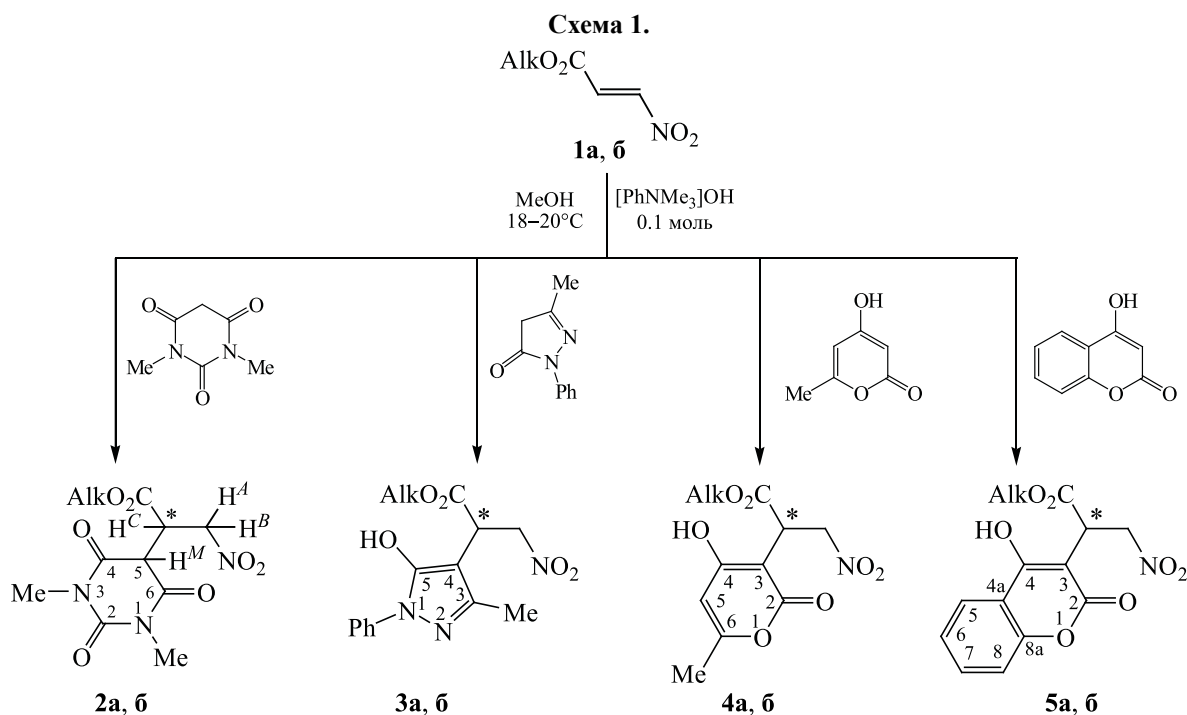
Сведения о взаимодействии алкил-3-нитроакрилатов с СН-кислотами носят фрагментарный характер. 2-Фенилиндан-1,3-дион [11], *трет*-бутил-1-метил-3,5-диоксоциклогексан-1-карбоксилат [12] и дигидрорезорцин [13] присоединяются к алкил-3-нитроакрилатам в присутствии триэтиламина. Гексагидро-1*H*-инден-1,3(2*H*)-дион [14] реагирует в присутствии метилата натрия, а 3,6-диметокси-2-(пропан-2-ил)-2,5-дигидропиразин [15] взаимодействует в присутствии бутиллития.

Нами показана возможность использования катализатора Родионова [16] в реакциях алкил-3-нитроакрилатов с циклогексан-1,3-дионом и

кислотой Мельдрума [17]. Катализатор Родионова (спиртовой раствор гидроксида триметилфенилламмония [16]), как и другие четвертичные аналоги [18–21], активно использовался в реакциях Михаэля в середине XX века. Представлялось целесообразным изучить применение этого коммерчески доступного катализатора в реакциях алкил-3-нитроакрилатов с более широким рядом циклических СН-кислот.

Использование катализатора Родионова (0.1 моль) в реакции алкил-3-нитроакрилатов **1a**, **6** с 1,3-диметилпиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионом, 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-оном, 4-гидрокси-5-метил-2*H*-пиран-2-оном, 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-оном в безводном метаноле позволяет при комнатной температуре получать аддукты Михаэля **2–5** с выходами 58–93% (схема 1). Регионаправленность нуклеофильного присоединения по кратной связи $\text{C}=\text{C}$ предопределяется сильными электроноакцепторными свойствами нитрогруппы.

Спектры ЯМР ^1H аддуктов **2a**, **6**, в которых протоны группы CH_2NO_2 (4.75–5.08 м. д.) и два ме-



Alk = Me (a), Et (б).

тиновых протона H^{C} (4.39–4.45 м. д.) и H^{M} (4.02–4.24 м. д.) образуют спиновую систему ABCM ($^2J_{\text{AB}} = 15.0\text{--}15.3$, $^3J_{\text{AC}} = 5.3\text{--}5.5$, $^3J_{\text{BC}} = 7.2\text{--}7.8$, $^3J_{\text{CM}} = 2.1\text{--}2.3$ Гц), доказывают существование остатка СН-кислоты в кетонной форме.

Судя по литературным данным для близких структур [22–24], в молекулах аддуктов **3–5** в растворе и в твердой фазе остаток СН-кислоты должен находиться в енольной форме. Действительно, данные ИК, ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектров соединений **3–5** подтверждают енольную структуру в их молекулах. В ИК спектрах этих соединений наблюдается широкая полоса поглощения енольной группы OH в области $2639\text{--}3085\text{ см}^{-1}$, а также отдельная сильная полоса сопряженной карбонильной группы кето-енольного фрагмента (соединения **4, 5**) в области $1670\text{--}1692\text{ см}^{-1}$, что характерно для такого рода структур [22, 25, 26].

В спектрах ЯМР ^1H соединений **3** и **4** протон енольной группы OH образует слабоинтенсивный широкий сигнал (9.08–9.52 м. д.), вероятно, вследствие обменных процессов [26], а в спектрах ЯМР ^1H соединений **5a, б** сигнал протона группы OH отсутствует, что закономерно [26].

Протоны метиленовых групп CH_2NO_2 (в спектрах аддуктов **2–5**) и этильного заместителя слож-

ноэфирной группы (в спектрах аддуктов **2–5б**) диастереотопны и образуют сигналы в виде двух дублетов дублетов ($^2J_{\text{AB}} = 13.8\text{--}15.0$, $^3J_{\text{AC}} = 5.3\text{--}6.1$ и $^3J_{\text{BC}} = 7.8\text{--}8.8$ Гц) и двух дублетов кватетов ($^2J = 10.8$, $^3J = 7.1$ Гц) соответственно. В спектрах $^1\text{H}\text{--}^{15}\text{N}$ HMBC соединений **2a, 3a** в CD_3CN атому азота нитрометильной группы принадлежат сигналы при 4.9 и 7.1 м. д. соответственно, что согласуется с литературными данными [17, 27, 28].

Таким образом, использование катализатора Родионова в реакциях алкил-3-нитроакрилатов с гетероциклическими СН-кислотами позволяет получать аддукты Михаэля в достаточно мягких условиях и с высокими выходами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}\text{--}^{15}\text{N}$ HMBC образцов в CD_3CN регистрировали на спектрометре Jeol ECX400A с рабочими частотами: 399.78 (^1H), 100.53 (^{13}C) и 40.52 (^{15}N) МГц. В качестве стандарта использовали остаточные сигналы недеитерированного растворителя. Химические сдвиги ^{15}N определяли относительно CH_3NO_2 . Колебательные спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 в таблетках KBr (разрешение 2 см^{-1})

и в растворе в CHCl_3 ($c = 40$ мг/мл). Элементный анализ проводили на анализаторе EuroVector EA3000 (CHN Dual).

Алкил-3-нитроакрилаты **1a**, **б** получали по методике [17].

Метил-2-(1,3-диметил-2,4,6-триоксогексагидропиримидин-5-ил)-3-нитропропаноат (2a). К раствору 0.253 г (1.62 ммоль) 1,3-диметилпиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-триона и 0.13 мл (0.162 ммоль) катализатора Родионова (гидроксида триметилфенилammония) в 4 мл безводного метанола при комнатной температуре добавляли по каплям раствор 0.212 г (1.62 ммоль) метилнитроакрилата **1a** в 4 мл безводного метанола. Реакционную массу перемешивали 3 ч, затем выливали в измельченный лед. Продукты реакции экстрагировали 30 мл EtOAc , экстракт упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – EtOAc). Выход 0.32 г (69%), т. пл. 71–74°C. ИК спектр (CHCl_3), ν , см^{-1} : 1737 с ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 1686 с ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$), 1558 с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1380 с [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.17 с (3*H*, CH_3), 3.20 с (3*H*, CH_3), 3.61 с (3*H*, CH_3O), 4.06 д (1*H*, H^{M} , $^3J_{\text{CM}} = 2.3$ Гц), 4.45 д. д (1*H*, H^{C} , $^3J_{\text{AC}} = 5.3$, $^3J_{\text{BC}} = 7.8$, $^3J_{\text{CM}} = 2.3$ Гц), 4.75 д. д (1*H*, H^{A} , $^2J_{\text{AB}} = 15.1$, $^3J_{\text{AC}} = 5.3$ Гц), 5.05 д. д (1*H*, H^{B} , $^2J_{\text{AB}} = 15.1$, $^3J_{\text{BC}} = 7.8$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 28.13 (CH_3), 28.36 (CH_3), 40.93 (CH^{C}), 49.04 (C^5), 52.79 (CH_3O), 73.79 (CH_2NO_2), 151.46 (C^2), 166.37 (C^4/C^6), 167.34 (C^4/C^6), 170.27 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{15}N , δ_{N} , м. д.: –229.8 (NCH_3), 4.9 (NO_2). Найдено, %: С 42.52; Н 4.41; N 14.07. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: С 41.82; Н 4.56; N 14.63.

Этил-2-(1,3-диметил-2,4,6-триоксогексагидропиримидин-5-ил)-3-нитропропаноат (2б) получали аналогично из 0.218 г (1.4 ммоль) 1,3-диметилпиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-триона, 0.12 мл (0.14 ммоль) катализатора Родионова и 0.2 г (1.4 ммоль) этилнитроакрилата **1б**. Время реакции – 24 ч. Выход 0.243 г (58%). ИК спектр (CHCl_3), ν , см^{-1} : 1733 ср ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 1685 с ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$), 1559 с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1380 с [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.09 т (3*H*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J = 7.1$ Гц), 3.17 с (3*H*, CH_3), 3.21 с (3*H*, CH_3), 4.04 д. к (1*H*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^2J = 10.8$, $^3J = 7.1$ Гц), 4.10 д. к (1*H*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^2J = 10.8$, $^3J = 7.1$ Гц), 4.02 д (1*H*, H^{M} , $^3J_{\text{CM}} = 2.2$ Гц), 4.44 д. д (1*H*, H^{C} , $^3J_{\text{AC}} = 5.3$, $^3J_{\text{BC}} = 7.8$, $^3J_{\text{CM}} = 2.2$ Гц), 4.77 д. д (1*H*, H^{A} , $^2J_{\text{AB}} = 15.0$, $^3J_{\text{AC}} = 5.3$ Гц), 5.07

д. д (1*H*, H^{B} , $^2J_{\text{AB}} = 15.0$, $^3J_{\text{BC}} = 7.8$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 13.18 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 28.10 (CH_3), 28.36 (CH_3), 41.28 (CH^{C}), 48.89 (C^5), 62.20 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 73.97 (CH_2NO_2), 151.45 (C^2), 166.49 (C^4/C^6), 167.50 (C^4/C^6), 169.56 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С 43.94; Н 4.93; N 13.67. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: С 43.86; Н 5.02; N 13.95.

Метил-2-(5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-ил)-3-нитропропаноат (3a) получали аналогично из 0.305 г (1.75 ммоль) 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она, 0.15 мл (0.175 ммоль) катализатора Родионова и 0.23 г (1.75 ммоль) метилнитроакрилата **1a**. Реакционную массу перемешивали 2 ч, затем выливали в измельченный лед. Осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.321 г (61%), т. пл. 147–149°C (C_6H_6). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3045 сл. ш, 2688 ср. ш (ОН), 1731 с ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 1560 с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1381 с [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.16 с (3*H*, CH_3), 3.64 с (3*H*, CH_3O), 4.32 д. д (1*H*, H^{C} , $^3J_{\text{AC}} = 6.3$, $^3J_{\text{BC}} = 8.7$ Гц), 4.64 д. д (1*H*, H^{A} , $^2J_{\text{AB}} = 14.5$, $^3J_{\text{AC}} = 6.3$ Гц), 5.10 д. д (1*H*, H^{B} , $^2J_{\text{AB}} = 14.5$, $^3J_{\text{BC}} = 8.7$ Гц), 7.19 т (1*H*, Ph, $J = 7.5$ Гц), 7.37 д. д (2*H*, Ph, $J = 7.5$, $J = 8.5$ Гц), 7.57 д (2*H*, Ph, $J = 8.5$ Гц), 9.38 уш. с (1*H*, ОН). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 10.57 (CH_3), 37.85 (CH^{C}), 52.34 (CH_3O), 73.28 (CH_2NO_2), 99.87 (C^4), 119.31 (Ph), 125.44 (Ph), 129.12 (Ph), 136.93 (Ph), 149.19 (C^3), 160.94 (C^5), 170.81 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{15}N , δ_{N} , м. д.: –52.5 (N^1), 7.1 (NO_2). Найдено, %: С 55.22; Н 5.03; N 13.81. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 55.08; Н 4.95; N 13.76.

Этил-2-(5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-ил)-3-нитропропаноат (3б) получали аналогично соединению **3a** из 0.425 г (2.44 ммоль) 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она, 0.2 мл (0.244 ммоль) катализатора Родионова и 0.354 г (2.44 ммоль) этилнитроакрилата **1б**. Выход 0.726 г (93%), т. пл. 89–92°C (C_6H_6). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3060 ср. уш, 2799 ср. уш (ОН), 1726 о. с ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 1560 о. с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1378 с [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.16 т (3*H*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J = 7.1$ Гц), 2.16 с (3*H*, CH_3), 4.09 д. к (1*H*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^2J = 10.9$, $^3J = 7.1$ Гц), 4.13 д. к (1*H*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^2J = 10.9$, $^3J = 7.1$ Гц), 4.30 д. д (1*H*, H^{C} , $^3J_{\text{AC}} = 6.1$, $^3J_{\text{BC}} = 8.8$ Гц), 4.63 д. д (1*H*, H^{A} , $^2J_{\text{AB}} = 14.5$, $^3J_{\text{AC}} = 6.1$ Гц), 5.11 д. д (1*H*, H^{B} , $^2J_{\text{AB}} = 14.5$, $^3J_{\text{BC}} = 8.8$ Гц), 7.18 т (1*H*, Ph, $J = 7.5$ Гц), 7.37 т (2*H*, Ph, $J = 7.5$ Гц), 7.57 д (2*H*, Ph, $J = 7.5$ Гц), 9.52 уш. с (1*H*, ОН).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 10.62 (CH_3), 13.47 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 38.04 (CH^{C}), 61.62 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 73.29 (CH_2NO_2), 99.91 (C^4), 119.37 (Ph), 125.46 (Ph), 129.11 (Ph), 136.94 (Ph), 149.17 (C^3), 162.42 (C^5), 170.32 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 56.04; H 4.87; N 12.66. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 56.42; H 5.37; N 13.16.

Метил-2-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-3-нитропропаноат (4a) получали аналогично соединению **2a** из 0.203 г (1.61 ммоль) 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она, 0.13 мл (0.161 ммоль) катализатора Родионова и 0.211 г (1.61 ммоль) метилнитроакрилата **1a**. Реакционную массу перемешивали 24 ч, затем выливали в измельченный лед. Осадок отфильтровывали. Из маточного раствора продукт реакции экстрагировали 30 мл EtOAc, экстракт упаривали, кристаллический остаток объединяли с отфильтрованным осадком. Выход 0.342 г (83%), т. пл. 165–168°C (H_2O). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3085 ср. уш, 2639 ср. ш (ОН), 1735 с ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 1680 с ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 1561 с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1381 с [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.17 д (3H, CH_3 , $^4J=0.8$), 3.60 с (3H, CH_3O), 4.51 д. д (1H, H^{A} , $^2J_{\text{AB}}=13.8$, $^3J_{\text{AC}}=6.1$ Гц), 4.64 д. д (1H, H^{C} , $^3J_{\text{AC}}=6.1$, $^3J_{\text{BC}}=8.3$ Гц), 4.99 д. д (1H, H^{B} , $^2J_{\text{AB}}=13.8$, $^3J_{\text{BC}}=8.3$ Гц), 6.01 к (1H, C^5H , $^4J=0.8$ Гц), 9.13 уш. с (1H, ОН). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 19.05 (CH_3), 37.94 (CH^{C}), 52.23 (CH_3O), 73.04 (CH_2NO_2), 96.48 (C^3), 99.41 (C^5), 163.13 (C^6), 163.43 (C^4), 166.77 (C^2), 170.72 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 46.33; H 4.05; N 5.20. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 46.70; H 4.31; N 5.45.

Этил-2-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-3-нитропропаноат (4b) получали аналогично соединению **4a** из 0.204 г (1.62 ммоль) 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она, 0.13 мл (0.162 ммоль) катализатора Родионова и 0.235 г (1.62 ммоль) этилнитроакрилата **1b**. Выход 0.381 г (87%), т. пл. 150–153°C (H_2O). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3085 ср. уш, 2643 ср. ш (ОН), 1726 с ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 1681 с ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 1560 с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1382 ср [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.12 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J=7.1$ Гц), 2.17 д (3H, CH_3 , $^4J=0.8$), 4.06 д. к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^2J=10.8$, $^3J=7.1$ Гц), 4.09 д. к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^2J=10.8$, $^3J=7.1$ Гц), 4.49 д. д (1H, H^{A} , $^2J_{\text{AB}}=13.8$, $^3J_{\text{AC}}=6.1$ Гц), 4.62 д. д (1H, H^{C} , $^3J_{\text{AC}}=6.1$, $^3J_{\text{BC}}=8.3$ Гц), 4.98 д. д (1H, H^{B} , $^2J_{\text{AB}}=13.8$, $^3J_{\text{BC}}=8.3$ Гц), 6.00 к (1H, C^5H , $^4J=0.8$ Гц),

9.08 уш. с (1H, ОН). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 13.41 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 19.05 (CH_3), 38.12 (CH^{C}), 61.45 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 73.06 (CH_2NO_2), 96.60 (C^3), 99.36 (C^5), 163.36 (C^6), 164.07 (C^4), 166.67 (C^2), 170.17 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 48.32; H 4.55; N 4.90. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 48.71; H 4.83; N 5.16.

Метил-2-(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-3-нитропропаноат (5a) получали аналогично соединению **3a** из 0.256 г (1.6 ммоль) 4-гидрокси-2H-хромен-2-она, 0.13 мл (0.16 ммоль) катализатора Родионова и 0.21 г (1.6 ммоль) метилнитроакрилата **1a**. Выход 0.35 г (75%), т.пл. 153–154°C (H_2O). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3245 ср. ш (ОН, перекрывается с полосой поглощения H_2O), 1745 с ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 1670 с ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 1556 с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1382 ср [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.63 с (3H, CH_3O), 4.61 д. д (1H, H^{A} , $^2J_{\text{AB}}=14.4$, $^3J_{\text{AC}}=5.7$ Гц), 4.85 д. д (1H, H^{C} , $^3J_{\text{AC}}=5.7$, $^3J_{\text{BC}}=8.3$ Гц), 5.12 д. д (1H, H^{B} , $^2J_{\text{AB}}=14.4$, $^3J_{\text{BC}}=8.3$ Гц), 7.33–7.40 м (2H_{Ar}), 7.64 т. д (1H_{Ar}, $J=1.5$, $J=8.0$ Гц), 7.87 д. д (1H_{Ar}, $J=1.5$, $J=8.0$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 38.87 (CH^{C}), 52.45 (CH_3O), 73.04 (CH_2NO_2), 100.59 (C^3), 115.36 (Ar), 116.82 (Ar), 123.24 (Ar), 124.48 (Ar), 133.05 (Ar), 152.76 (Ar), 162.12 (C^4), 162.26 (C^2), 170.58 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 52.43; H 3.43; N 4.41. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 53.25; H 3.78; N 4.78.

Этил-2-(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-3-нитропропаноат (5b) получали аналогично соединению **2a** из 0.273 г (1.68 ммоль) 4-гидрокси-2H-хромен-2-она, 0.14 мл (0.168 ммоль) катализатора Родионова и 0.244 г (1.68 ммоль) нитроакрилата **1b**. Выход 0.39 г (75%), т.пл. 97–100°C. ИК спектр (CHCl_3), ν , cm^{-1} : 3085 сл. ш (ОН), 1734 ср ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 1692 с ($\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$), 1559 с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1380 ср [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.13 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J=7.1$ Гц), 4.09 д. к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^2J=10.8$, $^3J=7.1$ Гц), 4.12 д. к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^2J=10.8$, $^3J=7.1$ Гц), 4.60 д. д (1H, H^{A} , $^2J_{\text{AB}}=14.4$, $^3J_{\text{AC}}=5.7$ Гц), 4.84 д. д (1H, H^{C} , $^3J_{\text{AC}}=5.7$, $^3J_{\text{BC}}=8.3$ Гц), 5.13 д. д (1H, H^{B} , $^2J_{\text{AB}}=14.4$, $^3J_{\text{BC}}=8.3$ Гц), 7.32–7.38 м (2H_{Ar}), 7.62 т. д (1H_{Ar}, $J=1.5$, $J=8.0$ Гц), 7.88 д. д (1H_{Ar}, $J=1.5$, $J=8.0$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 13.37 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 39.09 (CH^{C}), 61.75 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 73.09 (CH_2NO_2), 100.54 (C^3), 115.51 (Ar), 116.78 (Ar), 123.20 (Ar), 123.29 (Ar), 124.43 (Ar), 132.98 (Ar), 152.79 (C^4), 162.31 (C^2), 170.15 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 54.37;

H 4.37; N 4.52. C₁₄H₁₃NO₇. Вычислено, %: C 54.73; H 4.26; N 4.56.

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Halimehjani A.Z., Namboothiri I.N.N., Hooshmanda S.E. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 59. P. 31261. doi 10.1039/C4RA04069D
2. Halimehjani A.Z., Namboothiri I.N.N., Hooshmanda S.E. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 89. P. 48022. doi 10.1039/C4RA08828J
3. Halimehjani A.Z., Namboothiri I.N.N., Hooshmanda S.E. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 93. P. 51794. doi 10.1039/C4RA08830A
4. Sukhorukov A.Yu., Sukhanova A.A., Zlotin S.G. // Tetrahedron. 2016. Vol. 72. N 41. P. 6191. doi 10.1016/j.tet.2016.07.067
5. Mieriņa I., Jure M. // ХГС. 2016. Т. 52. № 1. С. 10; Mieriņa I., Jure M. // Chem. Heterocycl. Comp. 2016. Vol. 68. Vol. 52. N 1. P. 10. doi 10.1007/s10593-016-1823-9
6. Łapczuk-Krygier A., Kącka-Zych A., Kula K. // Curr. Chem. Lett. 2019. Vol. 8. N 1. P. 13. doi 10.5267/j.ccl.2018.12.002
7. Ono N. The Nitro Group in organic synthesis. New-York: John Wiley and Sons, 2001. 373 p.
8. Пелипко В.В., Байчурун 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
9. Ballini R., Gabrielli S., Palmieri A. // Curr. Org. Chem. 2010. Vol. 14. N 1. P. 65. doi 10.2174/138527210790226429
10. Gabrielli S., Chiurchi E., Palmieri A. // Adv. Synth. Catal. 2019. Vol. 361. N 4. P. 630. doi 10.1002/adsc.201800709
11. Смирнов А.С., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М., Пекки А.И., Коваленко К.С. // ЖОХ. 2006. Т. 42. Вып. 8. С. 1259; Smirnov A.S., Makarenko S.V., Berestovitskaya V.M., Pekki A.I., Kovalenko K.S. // Russ. J. Org. Chem. 2006. Vol. 42. N 8. P. 1242. doi 10.1134/S1070428006080264
12. Austin R.E., Maplestone R.A., Sefler A.M., Liu K., Hruzewicz W.N., Liu C.W., Cho H.S., Wemmer D.E., Bartlett P.A. // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. N 28. P. 6461. doi 10.1021/ja964231a
13. Anderson J.C., Kalogirou A.S., Tizzard G.J. // Tetrahedron. 2014. Vol. 70. N 49. P. 9337. doi 10.1016/j.tet.2014.10.042
14. Северина Т.А., Иванова А.Н., Кучеров В.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1967. № 5. С. 1111.
15. Busch K., Groth U.M., Kühnle W., Schöllkopf U. // Tetrahedron. 1992. Vol. 48. N 27. P. 5607. doi 10.1016/0040-4020(92)80011-4
16. Родионов В.М., Ярцева Н.Г. // Изв. АН СССР. 1948. № 2. С. 251.
17. Пелипко В.В., Макаренко С.В., Байчурун Р.И., Берестовицкая В.М., Коваленко К.С. // ЖОХ. 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.
18. Wieland P., Ueberwasser H., Anner G., Miescher K. // Helv. chim. acta. 1953. Vol. 36. P. 1231. doi 10.1002/hlca.19530360603
19. Leonard N.J., Shoemaker G.L. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. P. 1762. doi 10.1021/ja01173a064
20. Leonard N.J., Felley D.L. // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. P. 2537. doi 10.1021/ja01162a057
21. Leonard N.J., Shoemaker G.L. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. P. 1876. doi 10.1021/ja01173a518
22. Циклические β-дикетоны / Под ред. Г. Ванага. Рига: Изд. АН Латв. ССР. 1961. С. 41.
23. Трухин Е.В., Шеремет Е.А., Берестовицкая В.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 10. С. 1973; Trukhin E.V., Sheremet E.A., Berestovitskaya V.M. // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58. N 10. P. 2035. doi 10.1007/s11172-009-0278-x
24. Берестовицкая В.М., Байчурун Р.И., Байчурина Л.В., Фельгендлер А.В., Абоскалова Н.И. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 1538; Berestovitskaya V.M., Baichurin R.I., Baichurina L.V., Fel'gendler A.V., Aboskalova N.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 9. P. 1755. doi 10.1134/S1070363213090211
25. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд. Москв. ун-в., 1979.
26. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
27. Martin G.J., Martin M.L., Gouesnard J.-P. ¹⁵N-NMR Spectroscopy. Book serie: NMR Basic Principles and Progress. Berlin: Springer-Verlag, 1981. Vol. 18.
28. Klapötke T.M., Krumm B., Moll R. // Chem. Eur. J. 2013. Vol. 19. N 36. P. 12113. doi 10.1002/chem.201300964

Alkyl 3-Nitroacrylates in Reactions with Heterocyclic CH Acids

V. V. Pelipko, M. A. Kuritsyna, R. I. Baichurin, and S. V. Makarenko*

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

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

Received May 6, 2020; revised May 6, 2020; accepted May 16, 2020

The reactions of alkyl 3-nitroacrylates with some heterocyclic CH acids such as 1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione, 5-methyl-2-phenyl-2,4-dihydro-3*H*-pyrazol-3-one, 4-hydroxy-5-methyl-2*H*-pyran-2-one, and 4-hydroxy-2*H*-chromen-2-one proceeds in the presence of the Rodionov catalyst to form the Michael adducts. Their structure was proved by ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H - ^{15}N HMBC NMR and IR spectroscopy methods.

Keywords: nitroacrylate, CH-acid, Rodionov catalyst, nucleophilic addition, Michael adduct