

α -НИТРОКОРИЧНЫЕ ЭФИРЫ В РЕАКЦИИ ПЕРЕАЛКЕНИЛИРОВАНИЯ С ЦИАНОСОДЕРЖАЩИМИ СН-КИСЛОТАМИ

© 2022 г. Л. В. Байчурина^а, Р. И. Байчурин^{б,*}, А. В. Фельгендлер^а, О. Б. Вукс^а

^а Военно-медицинская академия имени С. М. Кирова, Санкт-Петербург, 194044 Россия

^б Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,

наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия

*e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Поступило в редакцию 21 марта 2022 г.

После доработки 18 апреля 2022 г.

Принято к печати 21 апреля 2022 г.

Реакции представителей α -нитрокоричных эфиров с малонитрилом (цианоацетатами) в присутствии оснований приводят к продуктам переалкенилирования – бензилиденмалонитрилам (бензилиденцианоацетатам).

Ключевые слова: α -нитрокоричные эфиры, СН-кислоты, малонитрил, цианоацетат, переалкенилирование, арилметиленовый перенос

DOI: 10.31857/S0044460X2206004X, **EDN:** CLWLLY

Представители *гем*-нитроакрилатов – α -нитрокоричные эфиры (3-арил-2-нитропропеноаты) – хорошо зарекомендовали себя как акцепторы Михаэля: линейные аддукты **A** образуются в реакциях с алкилмалонатами [1–3], диэтилацетиламиноацетатом (схема 1) [3]. Образующиеся в реакциях с нитросодержащими СН-кислотами на первой стадии аддукты Михаэля претерпевают внутримолекулярное нуклеофильное замещение с образованием производных изоксазолин-N-оксида **B** (в том числе и энантиоселективно) или изоксазола **B** [4–7]. Аналогичным образом протекают реакции с хлор(бром)малонатами [8], α -иодальдегидами [9], илидами азота [5, 10, 11] и серы [12–14], а также аллильными фосфониевыми илидами [15]. Реакции α -нитрокоричных эфиров с енолизующимися СН-кислотами (ацетилацетон [7, 16, 17], ацетоуксусный эфир [7, 18], безоилуксусный эфир [7, 17], дигидрорезорцин и димедон [7, 18–20], 4-гидроксикумарин [18, 21]) завершаются образованием дигидрофурановых систем **Г** (схема 1).

Также известно [22], что такие геминально активированные нитростиролы, как β,β -динитростиролы, β -ацетил- и β -бензоил- β -нитростиролы при взаимодействии с цианосодержащими СН-кислотами (малонитрил, цианоацетат) образуют продукты переалкенилирования (арилметиленового переноса [23, 24]). Ранее подобные превращения наблюдались в реакции α -нитростильбена с цианоацетатом [25] и 1,1-динитро-2,2-дифенилэтена с малонитрилом [26]. Следует отметить, что обмен цианосодержащими метиленовыми компонентами довольно распространенный процесс [27–29].

В этой связи представлялось целесообразным изучить взаимодействие представителей α -нитрокоричных эфиров **1–4** с малонитрилом и цианоацетатом. Оказалось, что реакции протекают в метаноле (этаноле) в присутствии основания (алкоголят натрия или пиперидин) и завершаются образованием соответствующих бензилиденмалоно-

Схема 1.

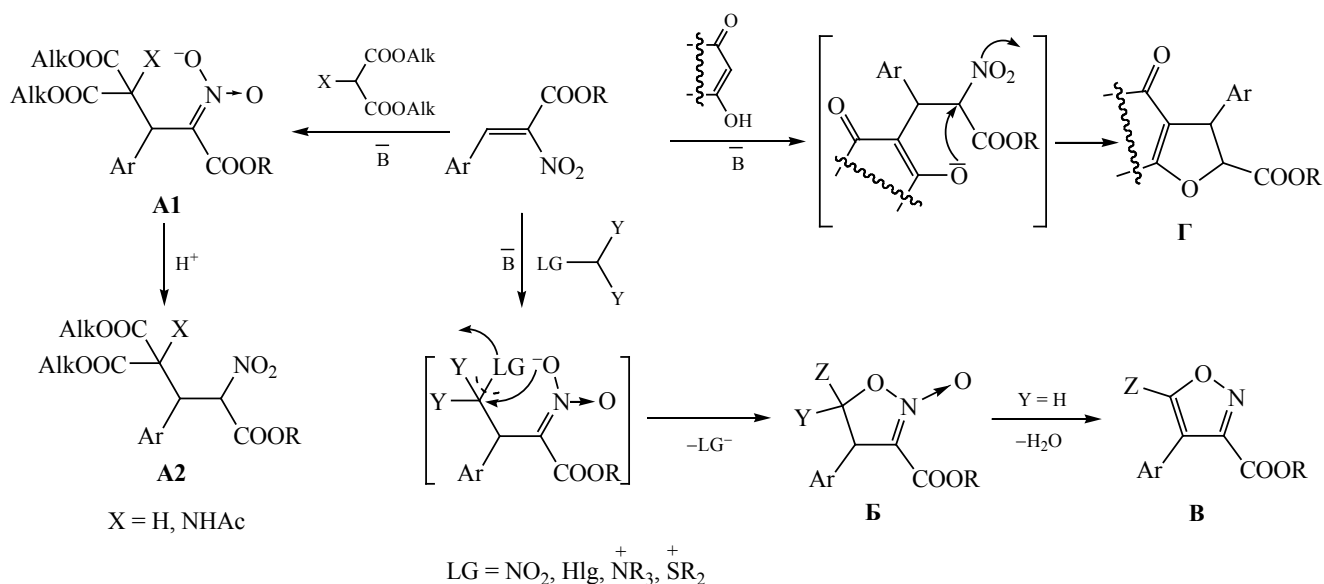
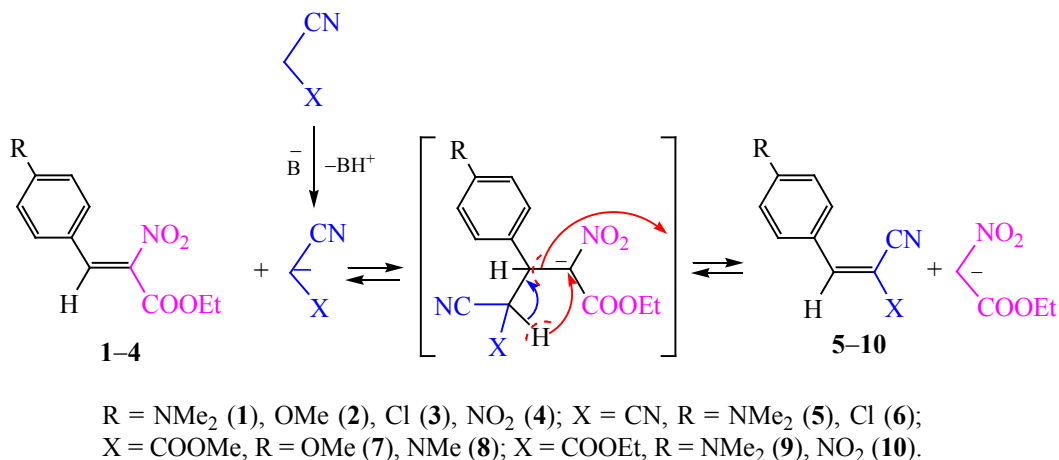


Схема 2.



динитрилов **5**, **6** и бензилиденцианоацетатов **7–10** с выходами до 76% (схема 2).

Вероятно, рассмотренные реакции α -нитрокоричных эфиров с цианосодержащими СН-кислотами в этих условиях не останавливаются на стадии образования продуктов присоединения, а сопровождаются в присутствии оснований выбросом аниона нитроуксусного эфира и приводят к энергетически выгодным α -замещенным нитрилам коричных кислот, т. е. протекает процесс переалкенилирования. Максимальные выходы были получены в случае использования α -нитрокорич-

ного эфира **1**, содержащего сильный электронодонорный заместитель – диметиламиногруппу, что согласуется с литературными данными [23], в которых эффективность протекания реакции переалкенилирования связана прежде всего с термодинамической устойчивостью образующихся сопряженных систем.

Продукты переалкенилирования **5–10** – кристаллические вещества, их физико-химические характеристики соответствуют приведенным в литературе данным. Пробы смешения с модельных образцами, специально синтезированных из со-

ответствующих альдегидов и цианосодержащих СН-кислот, без депрессии температуры плавления. Используя двумерные гетерокорреляционные ^1H - ^{13}C НМРС и ^1H - ^{13}C НМВС эксперименты для соединения **7** удалось надежно отнести в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ близко расположенные сигналы протонов и атомов углерода метильных групп, а также четвертичные атомы углерода, связанные с атомом кислорода. На основании значения гетероядерной *транс*-КССВ между олефиновым протоном и атомом углерода цианогруппы (13.7 Гц), наблюдаемой нами в спектре ЯМР ^{13}C без развязки от протонов для соединения **7**, можно приписать *E*-конфигурацию всему ряду синтезированных бензилиденцианоацетатов **7–10**.

Приведенные примеры иллюстрируют высокую активность α -нитрокоричных эфиров в реакциях с цианосодержащими СН-кислотами. При этом α -нитрокоричные эфиры расширяют ряд электронодефицитных стиролов, взаимодействующих с малонитрилом и цианоацетатом по пути переалкенилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в хлороформе (*c* 20 мг/мл). Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H - ^{13}C НМРС, ^1H - ^{13}C НМВС зарегистрированы на спектрометре Jeol EСХ400А с рабочими частотами 399.78 (^1H), 100.525 МГц (^{13}C) в CDCl_3 с использованием остаточного сигнала недеитерированного растворителя как внутреннего стандарта. Температуры плавления определяли на приборе ПТП(М).

Исходные α -нитрокоричные эфиры **1–3** [30] и **4** [1] синтезированы по соответствующим литературным методикам.

2-(4-(Диметиламино)бензилиден)малонитрил (5). К суспензии 0.26 г (1 ммоль) этил-3-(4-*N,N*-диметиламинофенил)-2-нитропропеноата **1** и 0.07 г (1 ммоль) малонитрила в 4 мл абсолютного этанола прибавляли 3 капли пиперидина. Полученную смесь нагревали до кипения, затем оставляли при температуре 16–18°C. Через 2.5 ч отфильтровывали кристаллический продукт оранжевого цвета. Выход 0.15 г (76%), т. пл. 180–182°C (этанол) {т. пл. 179°C (этанол) [31]}. Проба смешения с образцом, полученным

встречным синтезом из 4-диметиламинобензальдегида и малонитрила, депрессии температуры плавления не давала. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1610 ($\text{C}=\text{C}$).

2-(4-Хлорбензилиден)малонитрил (6) получали аналогично из этил-2-нитро-3-(4-хлорфенил)пропеноата **3**. Выход 0.06 г (32%), желтые кристаллы, т. пл. 162–164°C (этанол) {т. пл. 161°C (этанол) [31]}. Проба смешения с образцом, полученным встречным синтезом из 4-хлорбензальдегида и малонитрила, депрессии температуры плавления не давала.

Метил-3-(4-диметиламинофенил)-2-цианопропеноат (8) получали аналогично из этил-3-(4-*N,N*-диметиламинофенил)-2-нитропропеноата **1**; время реакции – 2 ч. Выход 0.16 г (70%), оранжевые кристаллы, т. пл. 138–140°C (этанол) {т. пл. 141–142°C (этанол) [33]}. Проба смешения с образцом, полученным встречным синтезом из 4-*N,N*-диметиламинобензальдегида и метилцианоацетата, депрессии температуры плавления не давала. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1615 ($\text{C}=\text{C}$).

Метил-3-(4-метоксифенил)-2-цианопропеноат (7). К суспензии 0.25 г (1 ммоль) этил-3-(4-метоксифенил)-2-нитропропеноата **2** и 0.1 г (1 ммоль) метилцианоацетата в 4 мл абсолютного метанола прибавляли 2 капли метанольного раствора метилата натрия. Смесь нагревали до растворения осадка и оставляли в темном месте на 6 ч. Выпавший осадок отфильтровывали. Получали 0.02 г бесцветных кристаллов; при упаривании раствора на чашке Петри выделяли дополнительно 0.05 г продукта. Общ. выход 0.07 г (32%), т. пл. 98–100°C (этанол) {т. пл. 103–104°C [32]}. Проба смешения с образцом, полученным встречным синтезом из 4-метоксибензальдегида и метилцианоацетата, депрессии температуры плавления не давала. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1725 ($\text{C}=\text{O}$), 1580 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.87 с (3H, OCH_3), 3.89 с (3H, COOCH_3), 6.67 д (2H, H^a , 3J 8.9 Гц), 7.98 д (2H, H^o , 3J 8.9 Гц), 8.15 с (1H, =CH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 53.27 (OCH_3), 55.73 (COOCH_3), 98.93 (C^2), 114.88 (C^m), 114.64 (CN), 131.62 (C^o), 136.98 (C^{unco}), 149.80 (C^n), 151.84 (C^3), 161.51 ($\text{C}=\text{O}$).

Этил-3-(4-диметиламинофенил)-2-цианопропеноат (9) получали аналогично из

этил-3-(4-N,N-диметиламинофенил)-2-нитропропеноата **1** и этилцианоацетата; время реакции – 2 ч. Выход 0.12 г (49%), оранжевые кристаллы, т. пл. 119–120°C (этанол) {т. пл. 125°C (этанол) [31]}. Проба смешения с образцом, полученным встречным синтезом из 4-диметиламинобензальдегида и этилцианоацетата, депрессии температуры плавления не давала. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.36 т (3H, CH_2CH_3 , 3J 7.1 Гц), 3.10 с [6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.33 к (2H, CH_2 , 3J 7.1 Гц), 6.68 д (2H, H^m , 3J 9.1 Гц), 7.93 д (2H, H^o , 3J 9.1 Гц), 8.06 с (1H, =CH).

Этил-3-(4-нитрофенил)-2-цианопропеноат (10). К суспензии 0.26 г (1 ммоль) этил-2-нитро-3-(4-нитрофенил)пропеноата **4** и 0.11 г (1 ммоль) этилцианоацетата в 5 мл абсолютного этанола прибавляли 2 капли этанольного раствора этилата натрия и реакционную смесь выдерживали при температуре 16–18°C в течение 1 сут. Выделившийся кристаллический продукт желтоватого цвета отфильтровывали. Получали 0.12 г. После испарения растворителя на чашке Петри остаток обрабатывали этанолом и дополнительно получали 0.04 г продукта. Общий выход 0.16 г (63%), т. пл. 166–168°C (этанол) {т. пл. 166–168°C [34]}. Проба смешения с образцом, полученным встречным синтезом из 4-нитробензальдегида и этилцианоацетата, депрессии температуры плавления не давала. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.41 т (3H, CH_3 , 3J 7.1 Гц), 4.41 к (2H, CH_2 , 3J 7.1 Гц), 8.12 д (2H, H^o , 3J 8.8 Гц), 8.29 с (1H, =CH), 8.34 д (2H, H^m , 3J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C { ^1H }, δ_{C} , м. д.: 14.21 (CH_3), 63.46 (CH_2), 107.45 (C^2), 114.64 (CN), 124.43 (C^m), 131.62 (C^o), 136.98 (C^{unco}), 149.80 (C^n), 151.84 (C^3), 161.51 (C=O).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Байчурина Лариса Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6012-7511>

Байчурин Руслан Измаилович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2737-1448>

Фельгендлер Алина Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9786-6297>

Вукс Ольга Борисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0628-6380>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования нитросоединений, координационных, биологически активных веществ и наноструктурированных материалов» Междисциплинарного ресурсного центра коллективного пользования «Современные физико-химические методы формирования и исследования материалов для нужд промышленности, науки и образования» Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dornow A., Menzel H. // Lieb. Ann. 1954. Bd 588. Hf 1. S. 40. doi 10.1002/jlac.19545880105
2. Sivakumar M., Shukla M., Jadhav P.K., Borhade A. Pat. WO2008/007169 A1 (2008).
3. Байчурин Р.И., Байчурина Л.В., Абоскалова Н.И., Фельгендлер А.В., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 2014. Т. 50. Вып. 8. С. 1126; Baichurin R.I., Baichurina L.V., Aboskalova N.I., Fel'gendler A.V., Berestovitskaya V.M. // Rus. J. Org. Chem. 2014. Vol. 50. N 8. P. 1107. doi: 10.1134/S1070428014080065
4. Mélot J.M., Texier-Boullet F., Foucaud A. // Tetrahedron. 1988. Vol. 44. N 8. P. 2215. doi 10.1016/S0040-4020(01)81729-4
5. Chen K.-P., Chen Y.-J., Chuang C.-P. // Eur. J. Org. Chem. 2010. N 27. P. 5292. doi 10.1002/ejoc.201000401
6. Sahoo S.C., Pan S.C. // Eur. J. Org. Chem. 2019. Vol. 2019. N 6. P. 1385. doi 10.1002/ejoc.201801693
7. Mukaijo Y., Yokoyama S., Nishiwaki N. // Molecules 2020. Vol. 25. N 9. P. 2048. doi 10.3390/molecules25092048
8. Le Menn J.C., Sarrazin J., Tallec A. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1991. N 4. P. 562.
9. Shi Z., Tan B., Leong W.W.Y., Zeng X., Lu M., Zhong G. // Org. Lett. 2010. Vol. 12. N 23. P. 5402. doi 10.1021/ol102181r

10. Zhu C.-Y., Deng X.-M., Sun X.-Li, Zheng J.-C., Tang Y. // Chem. Commun. 2008. N 6. P. 738. doi 10.1039/B716468H
11. Chernysheva N.B., Maksimenko A.S., Andreyanov F.A., Kislyi V.P., Strelenko Y.A., Khrustalev V.N., Semenova M.N., Semenov V.V. // Tetrahedron. 2017. Vol. 73. N 48. P. 6728. doi 10.1016/j.tet.2017.10.016
12. Самет А.В., Шестопалов А.М., Семенов В.В. // ХГС. 1996. № 8. С. 1136; Samet A.V., Shestopalov A.M., Semenov V.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 1996. Vol. 32. N 8. P. 984. doi 10.1007/BF01176980
13. Zhu C.-Y., Sun X.-L., Deng X.-M., Zheng J.-C., Tang Y. // Tetrahedron. 2008. Vol. 64. N 23. P. 5583. doi 10.1016/j.tet.2008.03.075
14. Sperga A., Kazia A., Veliks J. // Org. Biomol. Chem. 2021. Vol. 19. N 12. P. 2688. doi 10.1039/D1OB00270H
15. Zhou R., Duan C., Yang C., He Z. // Chem. Asian J. 2014. Vol. 9. N 4. P. 1183. doi 10.1002/asia.201301633
16. Байчурина Л.В., Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Зобачева М.М., Берестовицкая В.М. // ЖОРХ. 2012. Т. 48. Вып. 7. С. 1007; Baichurina L.V., Baichurin R.I., Aboskalova N.I., Zobacheva M.M., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 7. P. 1005. doi 10.1134/S1070428012070196
17. Chuang C.-P. Chen K.-P., Hsu Y.-L., Tsai A.-I., Liu S.-T. // Tetrahedron. 2008. Vol. 64. N. 32. P. 7511. doi 10.1016/j.tet.2008.05.122
18. Zhang Y.-R., Luo F., Huang X.-J., Xie J.-W. // Chem. Lett. 2012. Vol. 41. N 8. P. 777. doi 10.1246/cl.2012.777
19. Берестовицкая В.М., Байчурин 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'gandler A.V., Aboskalova N.I. // Rus. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 9. P. 1755. doi 10.1134/S1070363213090211
20. Mo Y., Liu S., Liu, Y., Ye L., Shi Z., Zhao Z., Li X. // Chem. Commun. 2019. Vol. 55. N 44. P. 6285. doi: 10.1039/C9CC01509D
21. Байчурин Р.И., Байчурина Л.В., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 1572; Baichurin R.I., Baichurina L.V., Aboskalova N.I., Berestovitskaya V.M. // Rus. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 9. P. 1787. doi 10.1134/S1070363213090260
22. Абоскалова Н.И., Фельгендлер А.В., Шеремет Е.А., Трухин Е.В., Берестовицкая В.М. // ЖОРХ. 2003. Т. 39. Вып. 5. С. 790; Aboskalova N.I., Fel'gandler A.V., Sheremet E.A., Trukhin E.V., Berestovitskaya V.M. // Rus. J. Org. Chem. 2003. Vol. 39. N 5. P. 744. doi 10.1023/A:1026094220537
23. Химия алкенов / Под ред. С. Пагая. Л.: Химия, 1969. С. 328.
24. Patai S., Rappoport Z. // J. Chem. Soc. 1962. N 5. P. 377. doi 10.1039/JR9620000377
25. Dornow A., Boberg F. // Lieb. Ann. 1952. Bd 578. Hf 1. S. 101. doi 10.1002/jlac.19525780113
26. Rappoport Z., Ladkani D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1974. N 22. P. 2595. doi 10.1039/P19740002595
27. Darweesh A.F., Abd El-Fatah N.A., Abdel-Latif S.A., Abdelhamid I.A., Elwahy A.H.M., Salem M.E. // Arkivoc. 2021. Vol. 2021. N 8. P. 23. doi 10.24820/ARK.5550190.P011.415
28. König N.F., Mutruc D., Hecht S. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. N 24. P. 9162. doi 10.1021/jacs.1c03631
29. Kaumanns O., Appel R., Lemek T., Seeliger F., Mayr H. // J. Org. Chem. 2009. Vol. 74. N 1. P. 75. doi 10.1021/jo802241x
30. Байчурин Р.И., Байчурина Л.В., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 1547; Baichurin R.I., Baichurina L.V., Aboskalova N.I., Berestovitskaya V.M. // Rus. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 9. P. 1764. doi 10.1134/S1070363213090223
31. Balalaie S., Bararjanian M., Hekmat S., Salehi P. // Synth. Commun. 2006. Vol. 36. N 17. P. 2549. doi 10.1080/00397910600781471
32. Maurya H.K., Gupta A. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 42. P. 22106. doi 10.1039/C4RA01689K
33. McKusick B.C., Heckert R.E., Cairns T.L., Coffman D.D., Mower H.F. // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. N 11. P. 2806. doi 10.1021/ja01544a056
34. Yanga X.-C., Jianga H., Yea W. // Synth. Commun. 2012. Vol. 42. N 3. P. 309. doi 10.1080/00397911.2010.523858

α -Nitrocinnamic Acid Esters in the Transalkenylation Reaction with Cyano-Containing CH-Acids

L. V. Baichurina^a, R. I. Baichurin^{b,*}, A. V. Fel'gandler^a, and O. B. Vuks^a

^a Kirov Military Medical Academy, St. Petersburg, 194044 Russia

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

*e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Received March 21, 2022; revised April 18, 2022; accepted April 21, 2022

The base-mediated reaction of representatives of α -nitrocinnamic esters with malononitrile (cyanoacetates) leads to transalkenylation products – benzylidenemalononitriles (benzylidenecyanoacetates).

Keywords: α -nitrocinnamic esters, CH-acids, malononitrile, cyanoacetates, transalkenylation, arylmethylene transfer