

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Российский государственный педагогический  
университет им. А. И. Герцена»

*На правах рукописи*



**АДЮКОВ ИВАН СЕРГЕЕВИЧ**

**1-АРИЛ-3-НИТРО- И 1-АРИЛ-3-БРОМ-3-НИТРОПРОП-2-ЕН-1-ОНЫ  
В РЕАКЦИЯХ С СН-КИСЛОТАМИ  
И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ**

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент  
Макаренко Сергей Валентинович

Санкт-Петербург – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	
Синтез и химические превращения 3-нитроалкенонов.....	10
1.1 Методы синтеза 3-нитроалкенонов .....	10
1.1.1 Конденсация карбонильного соединения с нитрометаном и последующая дегидратация нитроспирта.....	11
1.1.2 Нитрогалогенирование-дегидрогалогенирование .....	13
1.1.3 Нитрование.....	14
1.1.4 Формирование карбонильной функции в структуре нитроалкена.....	15
1.2 Химические превращения 3-нитропропенонов .....	20
1.2.1 Реакции по карбонильной группе.....	21
1.2.2 Реакции по кратной C=C связи .....	22
<b>ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ</b> .....	30
2.1 Синтез и строение 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов.....	30
2.2 Синтез и строение 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов .....	37
2.3 Взаимодействие 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов и 1-арил-3- бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов с циклическими СН-кислотами	45
2.3.1 Взаимодействие 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов с циклическими СН-кислотами .....	45
2.3.2 Взаимодействие 1-арил-3-бром-3-нитропропенонов с карбо- и гетероциклическими СН-кислотами .....	49
2.4 Взаимодействие 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов и 1-арил-3- бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов с замещенными гидразинами...	60
2.4.1 1-Арил-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакциях с замещенными гидразинами .....	60

2.4.2 1-Арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакции с замещенными гидразинами .....	70
2.5 Взаимодействие 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов и 1-арил-3- бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов с бинуклеофильными реагентами .....	82
2.5.1 1-Арил-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакциях с ароматическими <i>N,N</i> -, <i>N,O</i> -бинуклеофильными реагентами .....	82
2.5.2 1-Арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакциях с ароматическими <i>N,N</i> -, <i>N,O</i> -бинуклеофильными реагентами .....	87
2.5.3 1-Арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакциях с алифатическими <i>N,N</i> -, <i>N,O</i> -бинуклеофильными реагентами ..	90
2.6 Прогнозирование <i>in silico</i> биологически активных свойств с помощью программы PASS.....	93
<b>ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>96</b>
3.1 Условия физико-химических исследований.....	96
3.2 Синтез исходных соединений .....	100
3.3 Продукты взаимодействий с циклическими СН-кислотами .....	104
3.4 Продукты взаимодействий с замещенными гидразинами .....	111
3.5 Продукты взаимодействия с бинуклеофильными реагентами ...	121
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>125</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>126</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Сопряженные нитроалкены представляют собой высоко активные соединения, исследование которых проводится до настоящего времени [1-5]. Их представители, содержащие в  $\beta$ -положении к нитрогруппе дополнительную электроноакцепторную группу, например ароильную, интересны как с точки зрения теоретической, так и синтетической органической химии, поскольку они являются отличными диенофилами в реакциях циклоприсоединения [6], а также биелектрофильными субстратами в нуклеофильных реакциях [6-9]. Введение в геминальное положение к нитрогруппе атома галогена позволяет расширить их синтетический потенциал при получении новых карбо- и гетероциклических структур [10-20].

Вместе с тем, нитро- и галогеннитроалкены обладают практически значимыми свойствами. Представители нитроалкенов проявляют противомикробную [21], антибактериальную [22], противораковую [21, 23] активность, являются ингибиторами тирозинкиназы [24], а некоторые галогеннитроалкены обладают противогрибковыми [25], антибактериальными свойствами [25], ингибируют активность ферментов, участвующих в гликолизе [26] и регулирующих окислительно-восстановительные процессы [27].

Учитывая вышесказанное, изучение поведения 1-арил-3-нитро- и 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов (нитропропенонов и бромнитропропенонов), как представителей  $\beta$ -функционализированных нитро- и галогеннитроалкенов, в реакциях с нуклеофильными реагентами, с целью формирования гетероциклических структур, представляется актуальным направлением.

**Степень разработанности темы.** Известно, что нитропропеноны выступают в качестве активных диенофилов в реакциях циклоприсоединения [6], а в реакциях с некоторыми нуклеофилами, способны образовывать продукты как по  $C^2$ , так и по  $C^3$  атомам [6-8]. При этом дальнейшие превращения аддуктов позволяют синтезировать на их основе гетероциклические структуры [9].

В свою очередь, химия бромнитропропенонов, представленная единичным примером реакции с анилином [28], говорит о хороших перспективах их дальнейшего изучения.

**Цели и задачи.** Целью данной работы является изучение тонкого строения и химического поведения 1-арил-3-нитро- и 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов в реакциях с циклическими СН-кислотами и азотсодержащими нуклеофилами; синтез на их основе линейных, карбо- и гетероциклических структур.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Осуществить синтез исследуемых нитро- и бромнитропропенонов, а также изучить их тонкое строение.
2. Изучить взаимодействие нитро- и бромнитропропенонов с циклическими СН-кислотами, замещенными гидразинами, алифатическими и ароматическими *N,N*-, *N,O*-, *N,S*-бинуклеофилами.
3. Охарактеризовать строение синтезированных продуктов данными комплекса физико-химических методов: спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , ИК, УФ, а также рентгеноструктурного анализа (РСА).

**Научная новизна.**

Впервые охарактеризовано тонкое строение нитро- и бромнитропропенонов методами спектроскопии ЯМР и РСА – показано, что они в растворе и в твердой фазе существуют в виде *E-s-цис*- и *Z-s-цис*-форм, соответственно.

Исследовано поведение нитро- и бромнитропропенонов в реакциях с широким рядом циклических СН-кислот. Установлено, что они протекают с первоначальной атакой по  $\beta$ -атому углерода относительно нитрогруппы и приводят к получению аддуктов Михаэля (в случае нитропропенонов) или продуктов их дальнейшей циклизации – фуранов и нитроциклопропанов (в случае бромнитропропенонов).

Обнаружено, что взаимодействие нитро- и бромнитропропенонов с представителями азотсодержащих нуклеофилов может протекать при участии обоих атомов углерода нитроэтенного фрагмента в зависимости от природы

субстрата и нуклеофила. В реакциях с замещенными гидразинами, *N,N*- и *N,S*-бинуклеофилами нитро- и бромнитропропеноны образуют *аза*-аддукты с первоначальной атакой  $\beta$ -атома углерода, которые под действием основания превращаются в замещенные гидразоны  $\alpha$ -дикетонов и продукты гетероциклизации ряда хиноксалина, бензотиазина, пиперазина и морфолина. Нитропропеноны реагируют с *о*-аминофенолом с первоначальной атакой по атому углерода при нитрогруппе и образованием продуктов нуклеофильного винильного замещения последней –  $\beta$ -аминопропенонов, в тоже время, бромнитропропеноны сохраняют общую тенденцию реагирования по вицинальному к нитрогруппе атому углерода, с дальнейшим образованием гетероциклов ряда беноксазинона. Показано, что синтезированные замещенные гидразоны и семикарбазоны существуют в *E-s-транс*-форме, образуя в твердой фазе энантиомеры планарной хиральности. Установлено, что в структуре тетрагидропиперазинов и морфолинолов, получаемых на основе реакции бромнитропропенонов с этилендиамином и аминоэтанолом, нитроенаминовый фрагмент существует в *Z*-форме.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные экспериментальные результаты вносят существенный вклад не только в развитие химии сопряженных нитроалкенов и гетероциклических соединений, но и в теоретические представления о нуклеофильных реакциях в системах с высокоэлектрофильной кратной C=C связью. Представленный анализ систематизированных спектральных данных, а также данных рентгеноструктурного анализа, вносит вклад в изучение структурных особенностей нитросоединений, карбо- и гетероциклических структур. Разработаны методы синтеза нитропропанонов, содержащих остаток циклической СН-кислоты, конденсированных фурановых структур, содержащих ароматический заместитель в  $\beta$ -положении фуранового кольца, нитроспироциклопропанов, гидразонов  $\alpha$ -дикетонов, гетероциклических структур ряда хиноксалина, бензотиазина, дигидропиперазина. Полученные карбо-, гетероциклические, а также линейные структуры могут представлять интерес в качестве биологически

активных веществ, что подтверждается результатами проведенного предсказания их свойств *in silico* в программе PASS.

**Методология и методы исследования.** Установление структуры полученных соединений осуществляли с использованием современных методов исследования органических соединений: ИК, УФ, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{15}\text{N}$  с привлечением двумерных гомо- и гетероядерных экспериментов ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC,  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC), масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Особенности тонкого строения исследуемых нитро- и бромнитропропенонов, существующих в виде *E-s-цис*- и *Z-s-цис*-изомеров.
2. Закономерности химического поведения нитро- и бромнитропропенонов в реакциях с циклическими СН-кислотами, замещенными гидразинами, алифатическими и ароматическими *N,N*-, *N,O*-, *N,S*- бинуклеофилами, приводящих к образованию новых линейных, карбо- и гетероциклических структур.
3. Особенности строения полученных продуктов, охарактеризованные данными физико-химических методов исследования.
4. Осуществить прогнозирование *in silico* потенциальных биологически активных свойств полученных веществ.

**Степень достоверности и апробация результатов исследования.**

Достоверность результатов исследования обеспечена тщательностью проведения эксперимента и применением физико-химических методов исследования, в том числе рентгеноструктурного анализа и масс-спектрометрии, а также квантово-химических расчетов [DFT B3PW91/6-311++G(df,p)] для подтверждения строения синтезированных продуктов и маршрутов их образования, согласованностью полученных и литературных данных.

Результаты работы представлены на научных конференциях: «XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Сочи, 2024), «Химия нитросоединений и аминокислот» (Санкт-Петербург, 2024), «VI Всероссийская конференция по органической химии, приуроченная к

300-летию основания Российской академии наук, 85-летию Отделения химии и наук о материалах и 90-летию Института органической химии» (Москва, 2024), «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» (Москва, 2024), «Magnetic resonance and its applications. Spinus» (Санкт-Петербург, 2023, 2024), «New Emerging Trends in Chemistry» (Ереван, 2023), «Ломоносов-2023» секция «Химия» (Москва, 2023), «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2023), «Байкальские чтения-2023» (Иркутск, 2023).

По теме диссертации опубликованы 2 оригинальные статьи в центральных реферируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 5 сообщений в виде материалов конференций различного уровня.

Диссертация изложена на 139 страницах, включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, список литературы, содержит 24 рисунка, 50 схем и 28 таблиц.

\* \* \*

Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательской работы кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена по теме «Химия функционализированных нитросоединений и поиск на их основе веществ с практически полезными свойствами», а также при финансовой поддержке Министерства просвещения РФ в рамках государственного задания (Рег. № НИОКТР 123031500017-5, 2023 г.).

\* \* \*

Спектральные характеристики (спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC,  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC, ИК, УФ) и результаты элементного анализа получены на оборудовании Центра коллективного пользования факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на базе Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, а также МГУ им. М. В. Ломоносова.

Квантово-химические исследования осуществлены на базе Химического института им. А. М. Бутлерова, Казанского федерального университета.

Масс спектры получены на базе Санкт-Петербургского государственного университета.

Искреннюю благодарность автор выражает к.х.н. Пелипко Василию Васильевичу (РГПУ им. А. И. Герцена), к.х.н. Байчурину Руслану Измаиловичу (РГПУ им. А. И. Герцена), д.х.н. Литвинову Игорю Анатольевича (ИОФХ им. А. Е. Арбузова), д.х.н. Лысенко Константину Александровичу (МГУ им. М. В. Ломоносова), д.х.н. Верещагиной Яне Александровне (КФУ, Химический институт им. А. М. Бутлерова), Oussama Abdelhamid Mammeri (СПбГУ) за неоценимую помощь в исследовании строения полученных соединений.

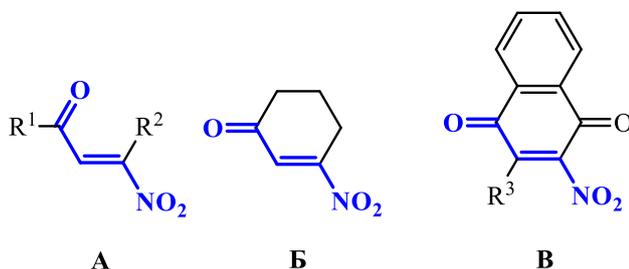
## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРОАЛКЕНОНОВ

Как представители класса сопряженных нитроалкенов – 3-нитроалкеноны проявляют высокую реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам за счет наличия сопряженной кратной С=С связи, активированной двумя вицинально расположенными электроноакцепторными группами [7, 8]. Впервые подходы к синтезу 3-нитроалкенонов были проанализированы и представлены в обзоре 2007 года [29]. Исходя из этого, в настоящей работе систематизированы и обобщены новые данные по методам синтеза и химическим превращениям 3-нитроалкенонов за последние 18 лет.

В настоящее время в литературных источниках известны 3-нитроалкеноны, которые условно можно разделить на 3 группы:

- А. 1-Арил-3-нитропропеноны и их 3-алкил(арил)замещенные аналоги;
- Б. Нитроциклоалкеноны;
- В. Нитронафтохиноны.



**Рисунок 1.2** – 3-Нитроалкеноны, представленные в литературе

#### 1.1 Методы синтеза 3-нитроалкенонов

Основные подходы к формированию нитроэтененовой системы представлены в литературных источниках следующими способами:

1. Нитрогалогенирование-дегидрогалогенирование алкенов [30-34].
2. Конденсация карбонильных соединений с нитрометаном и последующей дегидратацией полученных нитроспиртов под действием смеси метансульфонилхлорида (MsCl) [35-37] или

*n*-толуолсульфонилхлорида (TsCl) [38] с триэтиламино (Et<sub>3</sub>N), а также смеси трифторуксусного ангидрида (TFA) с Et<sub>3</sub>N [39].

### 3. Прямое нитрование алкенов [40].

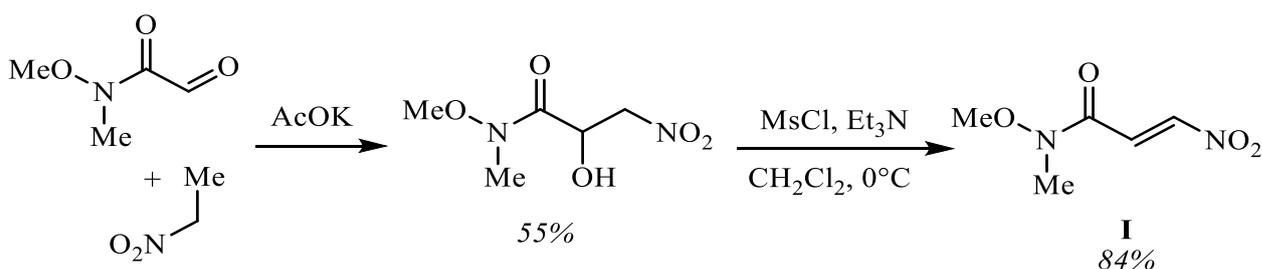
В свою очередь, среди подходов к получению 3-нитроалкенонов применяются все три вышеуказанных способа, которые дополняются специфическими реакциями формирования карбонильной функции в молекуле нитроалкена (окисление). Отметим, что последний в основном реализован на примере синтеза циклических нитроалкенонов.

#### 1.1.1 Конденсация карбонильного соединения с нитрометаном и последующая дегидратация нитроспирта

Конструирование нитроалкеноновой системы этим путем предполагает использование в качестве карбонильной составляющей – дикарбонильного соединения.

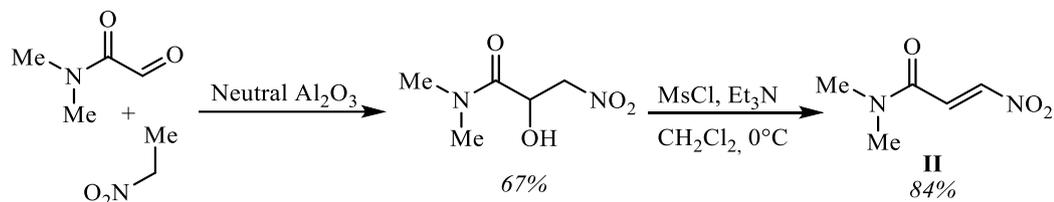
Так, реакция нитроальдольной конденсации (реакция Анри) арил(гетарил)глиокселей или 2-оксоацетамида с нитрометаном и его аналогами под действием основания приводит к образованию нитроспиртов, дальнейшая дегидратация которых путем мезилирования гидроксильной группы под действием мезилхлорида с последующим элиминированием метансульфонокислоты в присутствии Et<sub>3</sub>N, завершается получением соответствующих нитроалкенонов.

В работе Nakamura A. [35] в реакции конденсации *N*-метокси-*N*-метил-2-оксоацетамида с нитрометаном в присутствии ацетата калия в качестве основания получен соответствующий нитроспирт с выходом 55%. Дальнейшее действие на него смеси MsCl и Et<sub>3</sub>N приводит к синтезу *N*-метокси-*N*-метил-3-нитропроп-2-енамида **I** с выходом 84% (схема 1.1) [35].



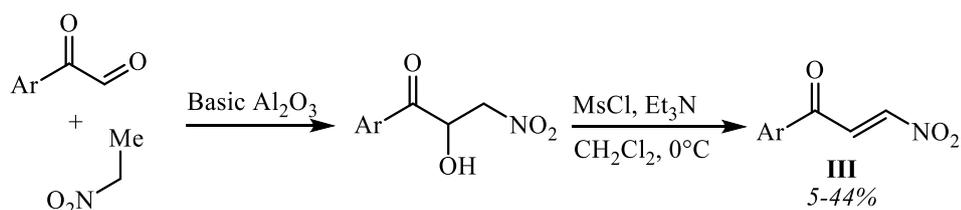
**Схема 1.1** – Получение *N*-метокси-*N*-метил-3-нитропроп-2-енамида **I**

Использование в качестве катализатора нейтрального оксида алюминия в реакции *N,N*-диметил-2-оксоацетамида с нитрометаном позволяет получить соответствующий нитроспирт с бóльшим выходом – 67% [36]. Дальнейшая его обработка смесью MsCl и Et<sub>3</sub>N завершается получением *N,N*-диметил-3-нитропроп-2-енамида **II** с выходом 84% (схема 1.2).



**Схема 1.2** – Получение *N,N*-диметил-3-нитропроп-2-енамида **II**

В работе А. Choudhury описана конденсация арил(гетерил) глиокселей с нитрометаном в присутствии основного оксида алюминия. При этом дальнейшая обработка образующихся 1-арил(гетераил)-2-гидрокси-3-нитропропан-1-онов смесью MsCl и Et<sub>3</sub>N осуществляется без выделения и очистки нитроспиртов, что значительно сказывается на общем выходе реакции и конечные арил(гетерил)-3-нитропропеноны **III** образуются с выходом до 44% (схема 1.3) [41]. Отметим, что только три представителя синтезированного ряда (содержащие следующие заместители при карбонильной группе: Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) получены с выходом более 20%, в то время как выход остальных был крайне низким.

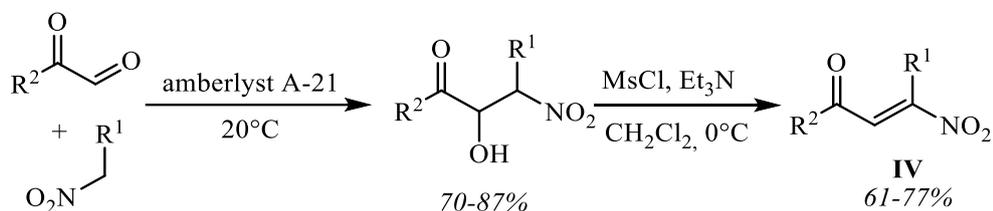


Ar = Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 2-thienyl

**Схема 1.3** – Получение 1-арил(гетерил)-3-нитропропенонов **III**

В работе R. Ballini продемонстрировано использование другого гетерогенного катализатора – ионообменной смолы Amberlyst A-21 в реакции нитроальдольной конденсации, что приводит к получению соответствующих нитроспиртов с выходом до 87%, их дальнейшая обработка смесью MsCl и Et<sub>3</sub>N

завершается получением 3-нитроалкенонов **IV** с выходами до 94% (схема 1.4) [37]. Отметим, что в работе получены только соединения, содержащие заместитель при третьем атоме углерода, использование нитрометана, для получения незамещенного 3-нитропропенона, авторами не рассмотрено.

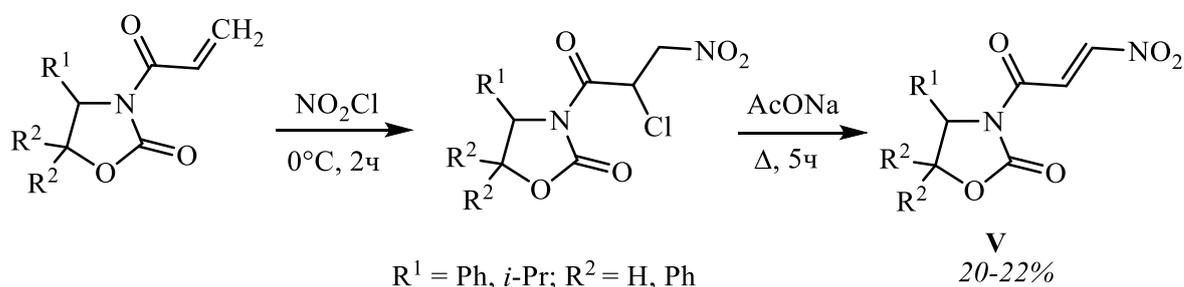


$R^1 = \text{Me, Et, Bu, (CH}_2)_4\text{CN, (CH}_2)_4\text{-CH=CH}_2, (\text{CH}_2)_2\text{Ph.}$   
 $R^2 = \text{Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{naphthalen-2-yl, thiophen-2-yl}$

### Схема 1.4 – Получение 3-замещенных-3-нитропропенонов **VI**

#### 1.1.2 Нитрогалогенирование-дегидрогалогенирование

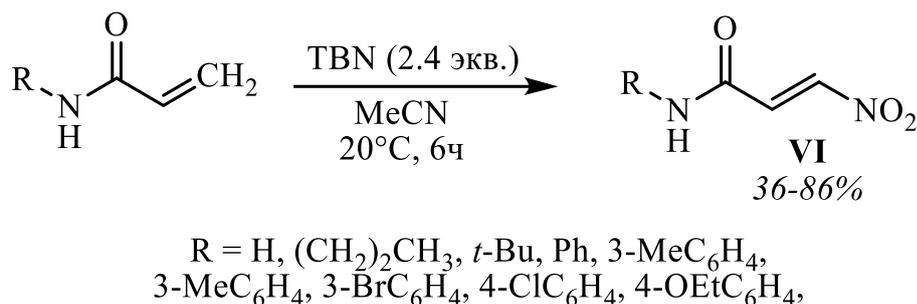
В качестве субстрата в этом способе используются алкеноны ( $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны). Так, в работе Н. Sprecher и его коллег показано, что замещенный 3-акрилоил-1,3-оксазолидин-2-он под действием нитрилхлорида, получаемого *in situ* в результате взаимодействия  $\text{ClSO}_3\text{H}$  и  $\text{HNO}_3$ , превращается в промежуточный продукт нитрогалогенирования, дальнейшее дегидрогалогенирование которого под действием ацетата натрия приводит к целевому нитроалкenu **V** с выходом до 22% (схема 1.5) [42].



### Схема 1.5 – Получение [3-нитропроп-2-еноил]-1,3-оксазолидин-2-она **V**

## 1.1.3 Нитрование

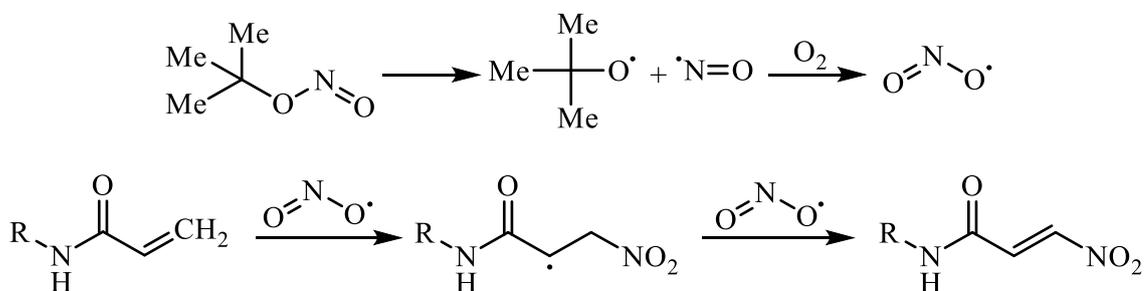
В этом подходе в качестве субстрата также применяются  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные карбонильные соединения. В работе Y. Ji с соавторами продемонстрировано получение *N*-замещенного 3-нитропроп-2-енамида **VI** с выходом до 86 %, действием *трет*-бутилнитрила (TBN) на *N*-замещенный проп-2-енамид (схема 1.6) [40].



**Схема 1.6** – Получение *N*-замещенного 3-нитропроп-2-енамида **VI**

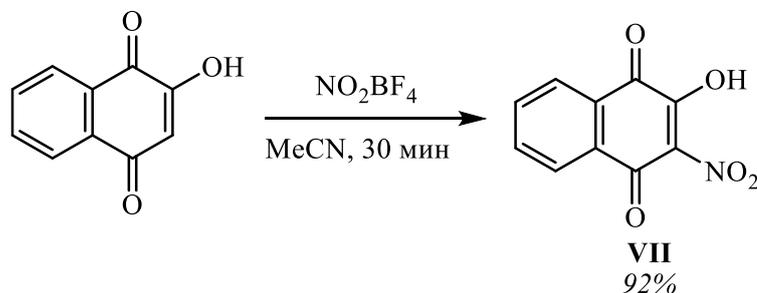
Авторы предполагают следующий механизм этого превращения:

- Первоначальный термический гомолиз TBN с высвобождением алкоксильных радикалов и радикалов оксида азота.
- Окисление  $\text{NO}^\bullet$  кислородом воздуха с образованием  $\text{NO}_2^\bullet$ .
- Атака  $\text{NO}_2^\bullet$  этиленового фрагмента с последующим антиэлиминированием в присутствии другого нитрорадикала, в результате чего стереоселективно образуется нитрозамещенный олефин **VI** (схема 1.7).



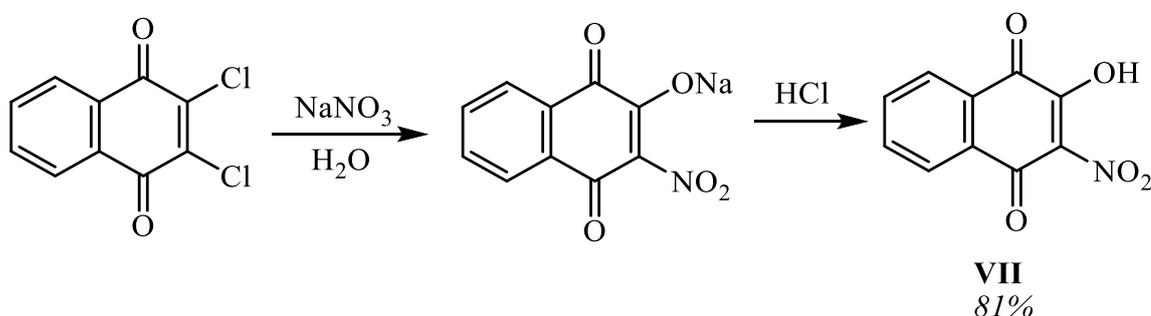
**Схема 1.7** – Механизм реакции получения *N*-замещенного 3-нитропроп-2-енамида **VI**

На примере 2-гидрокси-3-нитронафталин-1,4-диона показана возможность использования в качестве нитрующего агента тетрафторбората нитрония [43]. В результате получен 2-гидрокси-3-нитронафталин-1,4-дион **VII** с выходом 92% (схема 1.8).



**Схема 1.8** – Получение 2-гидрокси-3-нитронафталин-1,4-диона **VII**

В свою очередь, 2-гидрокси-3-нитронафталин-1,4-дион **VII** с выходом 81% получен в результате действия нитрата натрия и соляной кислоты на 2,3-дихлорнафталин-1,4-дион (схема 1.9) [44]. Реакция протекает по пути образования 3-нитро-1,4-диоксо-1,4-дигидронафталин-2-олата натрия, который при подкислении соляной кислотой превращается в соединение **VII** (схема 1.9).



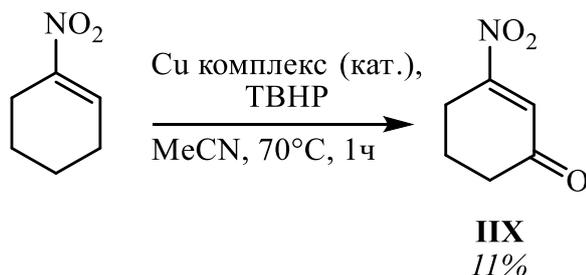
**Схема 1.9** – Получение 2-гидрокси-3-нитронафталин-1,4-диона **VII**

#### 1.1.4 Формирование карбонильной функции в структуре нитроалкена

Подход, основанный на окислении метиленовой компоненты или гидроксильной группы, как уже говорилось выше, реализуется для циклических представителей нитроалкенов.

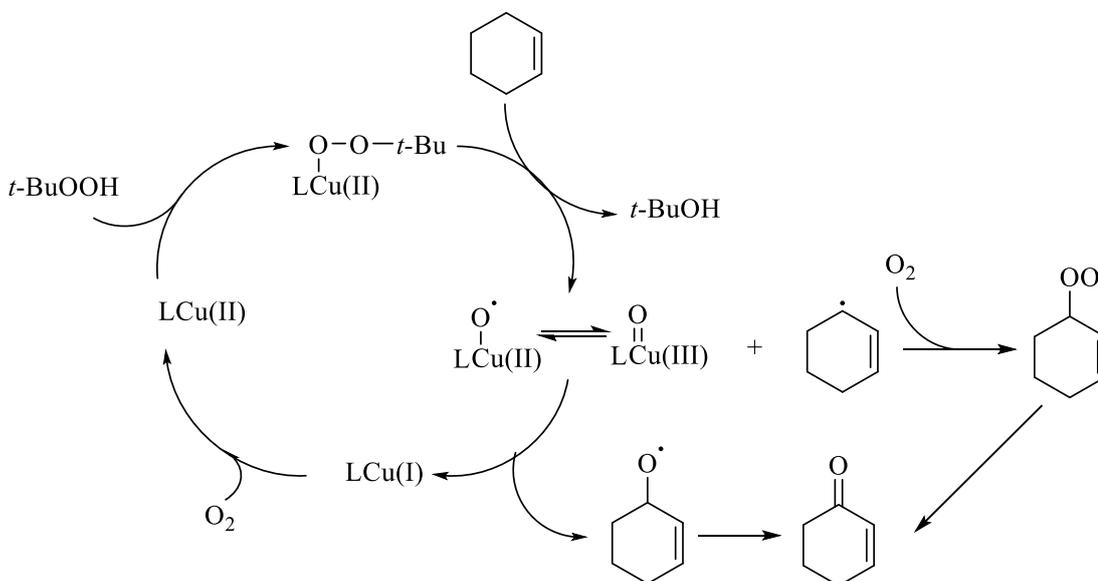
Окисление 1-нитроциклогексена *трет*-бутилгидропероксидом (ТВНР) и Cu(II) хиноксалинолсален комплексом, используемым в качестве катализатора,

позволило получить 3-нитроциклогекс-2-ен-1-он **IIХ** с выходом 11% (схема 1.10) [45].



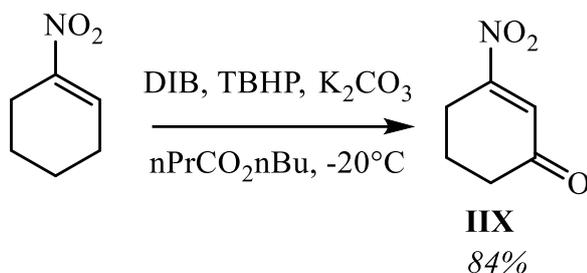
**Схема 1.10** – Получение 3-нитроциклогекс-2-ен-1-она **IIХ**

Авторами статьи предложен механизм, включающий первоначальное связывание комплекса меди с ТВНР и формированием Cu(II) *трет*-бутилпероксокомплекса, который отщепляет протон от 1-нитроциклогексена [45]. Образовавшийся алильный радикал окисляется кислородом воздуха до соответствующего 3-нитроциклогекс-2-ен-1-она **IIХ** (схема 1.11).



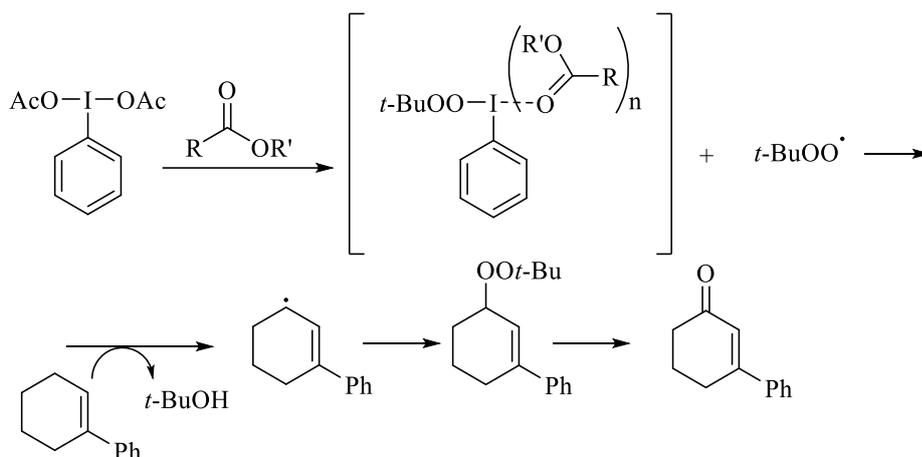
**Схема 1.11** – Механизм реакции получения 3-нитроциклогекс-2-ен-1-она **IIХ**

В свою очередь, использование диацелиодбензола (DIB) вместо медного катализатора позволило получить 3-нитроциклогекс-2-ен-1-он **IIХ** с большим выходом в 84% (схема 1.12) [46].



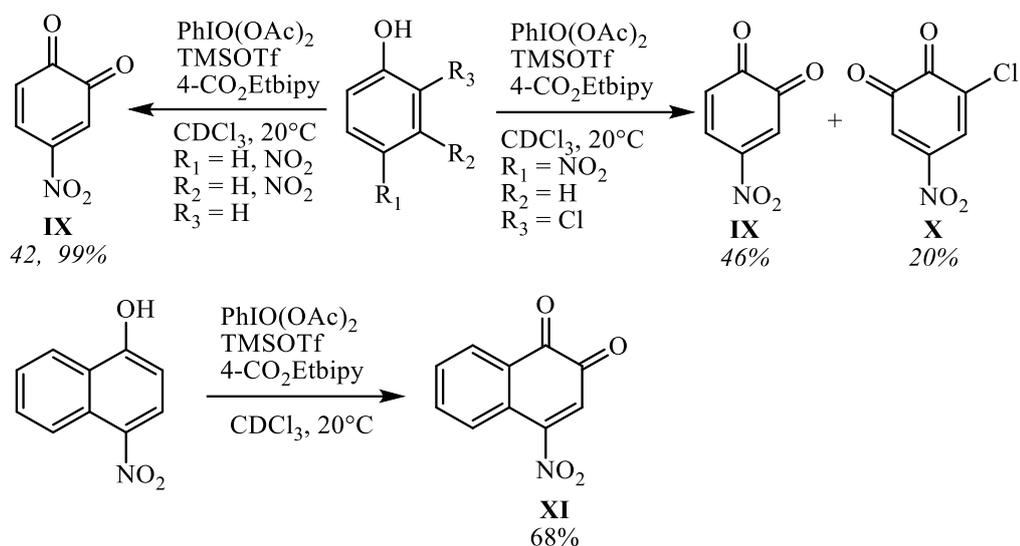
**Схема 1.12** – Получение 3-нитроциклогекс-2-ен-1-она **IX**

Образующийся в результате взаимодействия диацетилиодбензола, *трет*-бутоксипероксида и сложного эфира (в качестве растворителя) *трет*-бутилпероксирадикал атакует молекулу нитроалкена, формируя алильный радикал. Его дальнейшее взаимодействие со второй молекулой *трет*-бутилпероксирадикала приводит к образованию соответствующего пероксиэфира, который в условиях реакции трансформируется в целевой 3-нитроциклогекс-2-ен-1-он **IX** (схема 1.13) [46].



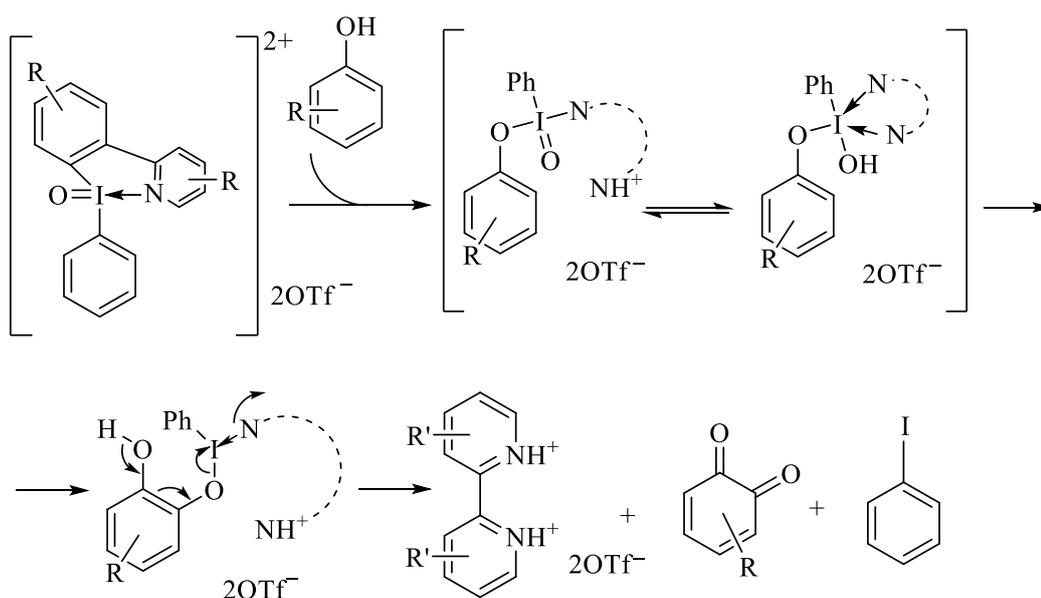
**Схема 1.13** – Механизм реакции получения 3-нитроциклогекс-2-ен-1-она **IX**

Использование каталитических систем на основе DIB, триметилсилил трифторметансульфоната (TMSOTf) позволило окислить производные нитрофенола и нитронафта до соответствующих нитроциклогексадиен-1,2-дионов **IX**, **X** и 4-нитронафталин-1,2-диона **XI** с выходом до 99%. При этом в случае хлорзамещенного нитрофенола наблюдается образование смеси продуктов, в то время как незамещенный нитрофенол и нитронафтол окисляются до одного продукта, что указывает на низкую селективность окисляющего агента для замещенных представителей (схема 1.14) [47].



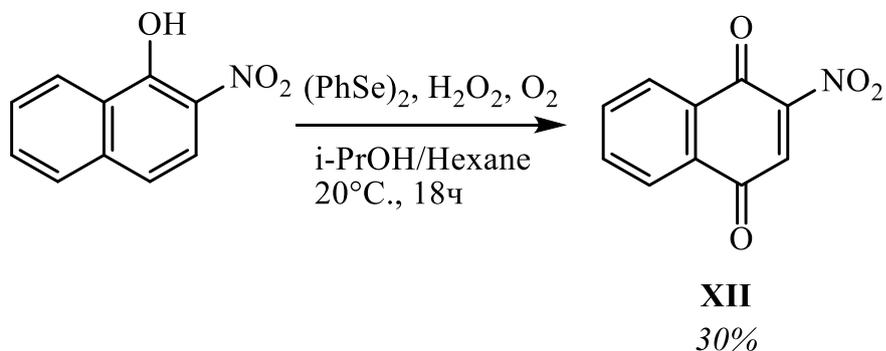
**Схема 1.14** – Получение нитроциклогексадиен-1,2-дионов **IX**, **X** и 4-нитронафталин-1,2-диона **XI**

В качестве механизма реакции авторы рассматривают обмен лигандом между генерируемым *in situ* комплексным соединением и фенолом, что, вероятно, приводит к равновесию между моно- и бидентатным комплексом, которые могут участвовать во внутримолекулярном переносе кислорода в *орто*-положение ароматического кольца с образованием I(III)-лигированного катехола после реароматизации. Промежуточное соединение затем подвергается второму окислению с образованием *орто*-хинона, вместе с полностью восстановленным фенилиодидом и протонированным диаминовым лигандом (схема 1.15) [47].



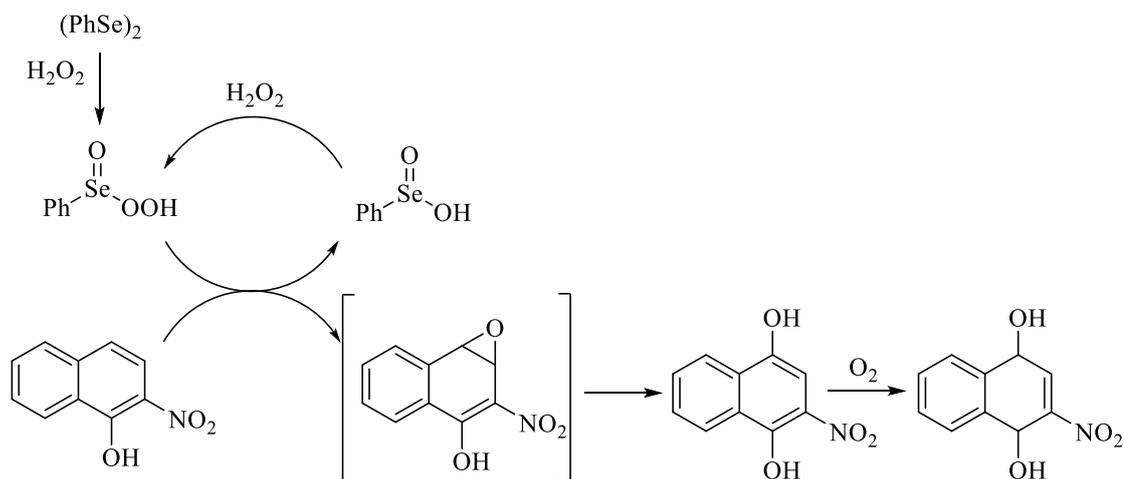
**Схема 1.15** – Механизм реакции получения нитроциклогексадиен-1,2-дионов и 4-нитронафталин-1,2-диона **IX–XI**

Селективное окисление 2-нитронафталин-1-ола с помощью  $(\text{PhSe})_2$  и пероксида водорода позволило получить 2-нитронафталин-1,4-дион **XII** с выходом 30% (схема 1.16) [48].



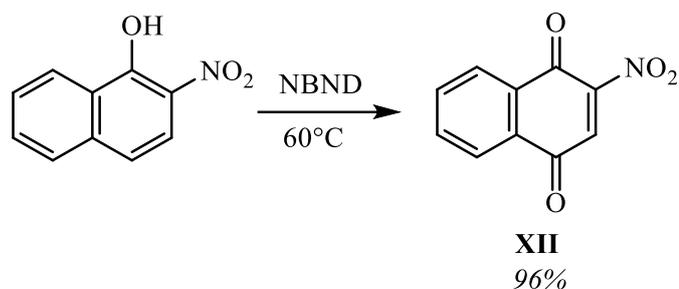
**Схема 1.16** – Получение 2-нитронафталин-1,4-диона **XII**

Механизм реакции включает первоначальное окисление дифенилдиселенида до бензолселенинопероксо кислоты, которая взаимодействует с нафтолом, образуя эпоксид. Раскрытие цикла и отщепление протона приводит к формированию дигидрокси производного, дальнейшее окисление которого кислородом приводит к целевому нитронафталин-1,4-диону (схема 1.17) [48].



**Схема 1.17** – Механизм реакции получения 2-нитронафталин-1,4-диона **XII**

Кроме того, окисление 2-нитронафталин-1-ола может быть осуществлено с использованием наноклерода, допированного атомами азота (схема 1.18) [49].



**Схема 1.18** – Получение 2-нитронафталин-1,4-диона **XII**

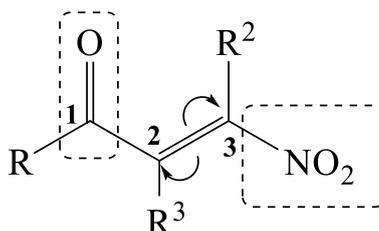
В целом, в результате представленного обзора, можно говорить, что ациклические нитроалкеноны преимущественно синтезируют путем конденсации соответствующего карбонильного соединения и производного нитрометана под действием основного катализатора, приводящей к образованию соответствующего нитроспирта. Использование гетерогенных катализаторов, таких как амберлист А-21, а также основной оксид алюминия, является наиболее предпочтительным в виду высоких выходов, а также легкости работы с данными соединениями. Дальнейшая дегидратация нитроспиртов под действием смеси мезилхлорида и триэтиламина, протекающая по пути «мезилирования–демезилирования», позволяет получить целевые нитропропеноны с хорошими выходами. В свою очередь, циклические производные получают окислением соответствующих нитрофенолов или нитронафтолов. Прямое нитрование циклических производных целесообразно для получения нитронафталиндионов в виду большего выхода реакций по сравнению с окислением.

## 1.2 Химические превращения 3-нитропропенонов

Учитывая имеющиеся в литературных источниках сведения, в данной главе настоящего обзора рассматриваются химические превращения 1-арил-3-нитропропенонов, которые соотносятся с объектами исследования.

В структуре 1-арил-3-нитропропенонов присутствует кратная С=С связь, которая находится между двумя сильными электроноакцепторными группами – нитро- и карбонильной (рисунок 1.2). В результате конкурентного влияния этих групп делокализация электронной плотности кратной связи С=С создает возможность атаки нуклеофила как по С<sup>2</sup>, так и по С<sup>3</sup> атому. Кроме того,

нуклеофил может атаковать и атом углерода карбонильной группы, что дополнительно расширяет синтетический потенциал этих веществ.



**Рисунок 1.2** – Структура исследуемых нитропропенонов

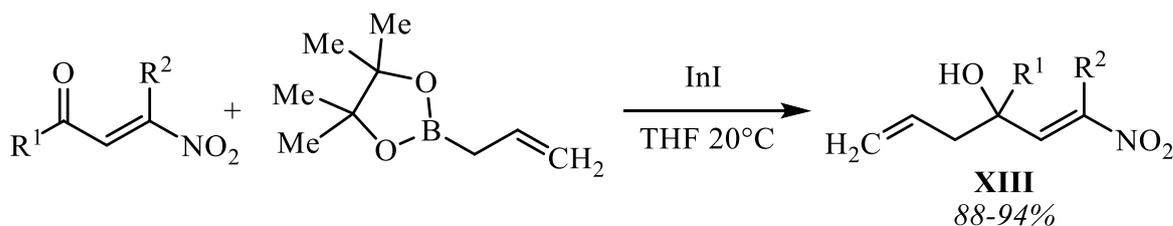
Изучение химии 1-арил-3-нитропропенонов началось с работ А. Н. Несмеянова с сотрудниками [6-9] и описана в диссертации К. Д. Садикова [50]. Таким образом, в данной части литературного обзора представлены сведения, опубликованные с 2005 года по настоящее время.

В основном химия данных соединений представлена реакциями с СН-кислотами и единичными примерами взаимодействия с представителем S-нуклеофилов, силиленоловыми эфирами, а также с соединением бора.

С другой стороны, химию 3-нитропропенонов можно рассматривать с точки зрения реакций по кратной С=С или С=О связи.

### 1.2.1 Реакции по карбонильной группе

Взаимодействие 3-нитроалкенонов протекает по карбонильной группе в случае реакции с диоксобораланом (2-аллил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан) и приводит к продукту хемоселективного присоединения с образованием гомоаллильных спиртов **XIII** (схема 1.19) [51].



$R^1 = \text{Ph}, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{Me}, 2\text{-naphthyl}, 2\text{-thiophene}; R^2 = \text{Et}, (\text{CH}_2)_3\text{Me}, (\text{CH}_2)_4\text{Cl}, (\text{CH}_2)_4\text{CN}, (\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{Me}, (\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2\text{Ph}$

**Схема 1.19** – Взаимодействие 3-нитроалкенонов с диоксобораланом

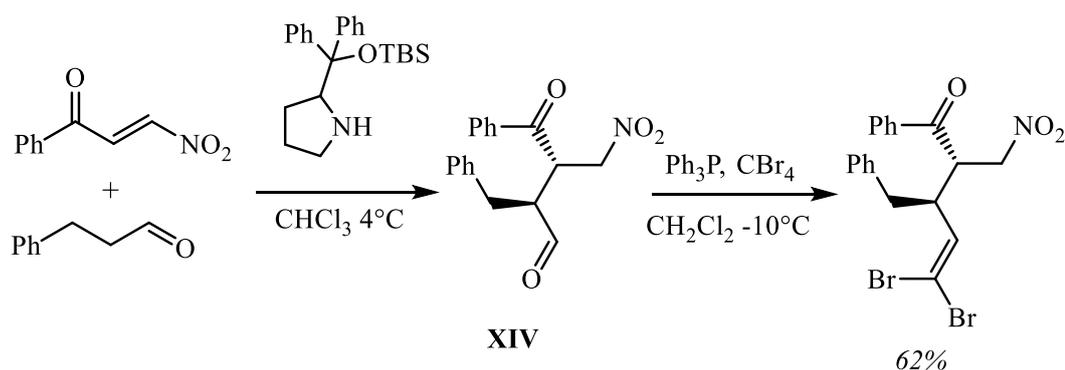
Использование в реакции каталитического количества иодида индия позволяет повысить выходы реакции с 56% до 88-94%, а варьирование заместителей в молекуле 3-нитроалкенона не отражается на выходе конечного продукта [51]. Отметим, что реакции по карбонильной группе 3-нитроалкенонов, за исключением этой, в литературе не описаны.

### 1.2.2 Реакции по кратной C=C связи

1-Арил-3-нитропропеноны и их 3-замещенные аналоги в реакциях с представителями СН-кислот и *S*-нуклеофилами реагируют в основном одинаково, приводя к продуктам присоединения с первоначальной атакой по C<sup>2</sup> или C<sup>3</sup> атомам, в зависимости от природы реагента и условий протекания реакций.

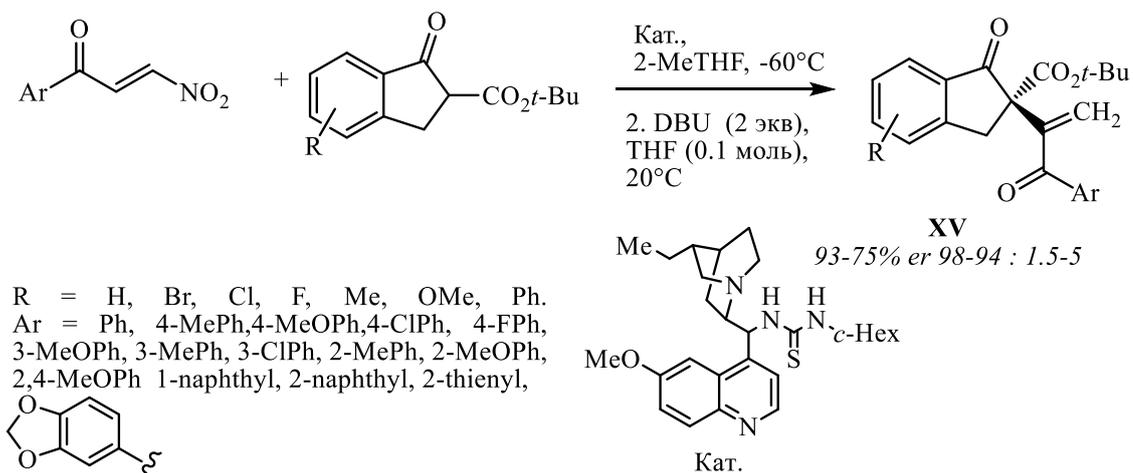
#### Реакции по C<sup>2</sup> углеродному атому

Взаимодействие 3-нитро-1-фенилпропенона с 3-фенилпропаналем под действием 2-(((*трет*-бутилдиметилсилил)окси)дифенилметил)пирролидина приводит к образованию соответствующего 2-бензил-3-(нитрометил)-4-оксо-4-фенилбутанала **XIV**, который без выделения и очистки вводился в реакцию с трифенилфосфином и CBr<sub>4</sub>, приводя к получению 3-бензил-5,5-дибром-2-(нитрометил)фенилпент-4-ен-1-она (схема 1.20) [52].



**Схема 1.20** – Взаимодействие 3-нитро-1-фенилпропенона с 3-фенилпропаналем

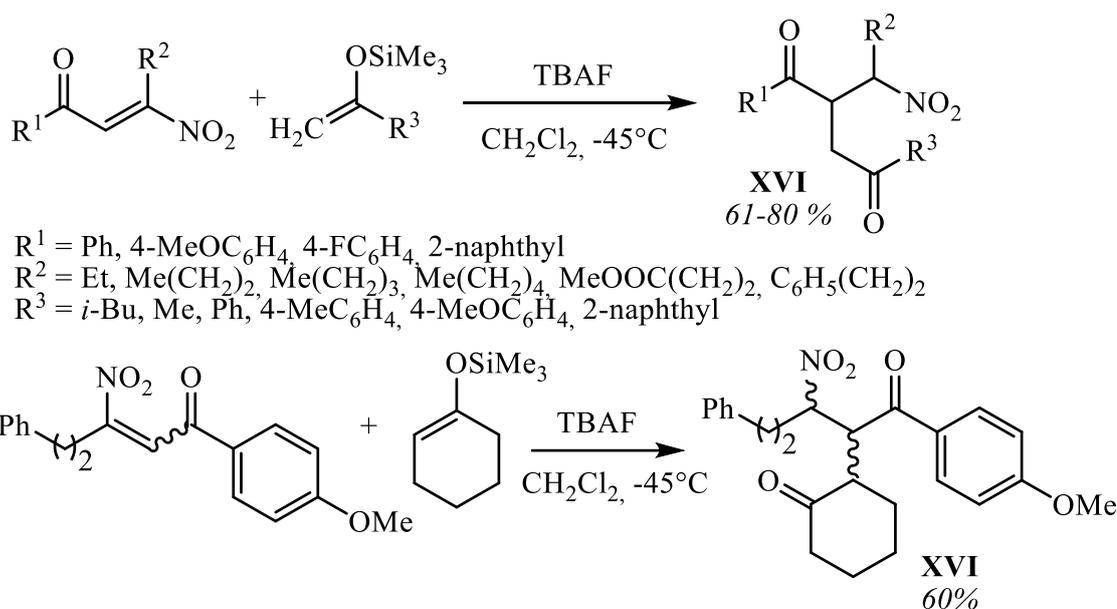
Реакция 1-арил-3-нитропропенонов с замещенным *трет*-бутилоксинденом, осуществляемая в режиме *one pot* процесса под действием органокатализатора при -60°C, завершается образованием *трет*-бутил-1-оксо-2-(1-арилвинил)-2,3-дигидро-1*H*-инден-2-карбоксилата **XV** (схема 1.21) [51].



**Схема 1.21** – Взаимодействие арил(гетарил)нитропропенонов с замещенным *трет*-бутилоксинденом

На первой стадии происходит каталитическое регио-, диастерео- и энантиоселективное сопряженное присоединения с образованием  $C^2$  аддукта, который на второй стадии претерпевает отщепление азотистой кислоты под действием основания. Так же можно сделать вывод о том, что 1-арил-3-нитропропеноны, содержащие *орто*- и *мета*-заместители в ароматическом кольце, или гетарилнитропропеноны, содержащие объемные заместители (например, нафтил) приводят к синтезу конечных продуктов с меньшими выходами по сравнению с использованием *пара*-замещенных и незамещенных 1-арил-3-нитропропенонов в качестве исходных соединений. В свою очередь, варьирование заместителей в молекуле *трет*-бутилоксиндена показало такую же тенденцию, в которой более объемный фенильный заместитель заметно снизил выход конечного продукта.

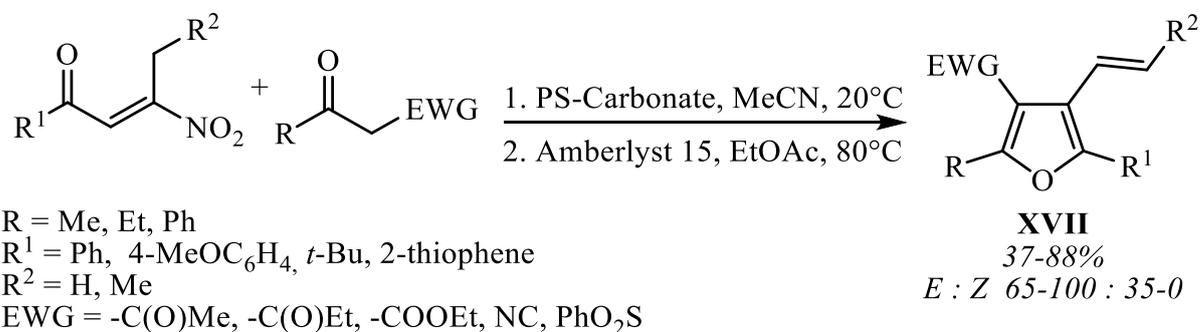
Взаимодействие 3-замещенных-3-нитроалкенонов с представителями силиленоловых эфиров протекает с образованием продуктов также по  $C^2$  атому и приводит к получению дикетоновых структур **XVI**, образующихся в виде смеси диастереомеров (схема 1.22) [53].



**Схема 1.22** – Взаимодействие 3-замещенных нитроалкенонов с представителями силиленоловых эфиров

Реакция протекает по пути присоединения с отщеплением триметилсилильного фрагмента и образованием конечного продукта с хорошими выходами. Отметим, что увеличение объема заместителя как в молекуле нитроалкенона, так и в молекуле эфира привело к снижению выхода конечного продукта.

Взаимодействие 3-замещенных 3-нитроенонов с  $\alpha$ -функционализированными кетонами протекает под действием катализатора (PS-carbonate) при нагревании и приводит к образованию фурановых структур **XVII** с высокими выходами и диастереомерным соотношением (схема 1.22) [54].

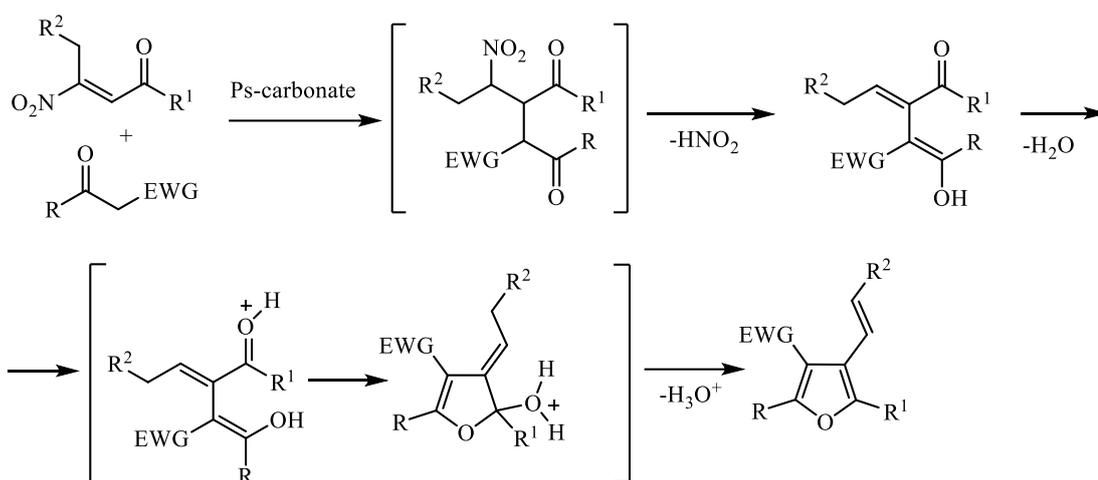


**Схема 1.23** – Взаимодействие 3-замещенных 3-нитроенонов с  $\alpha$ -функционализированными кетонами

Процесс включает в себя два этапа:

- Катализируемое основанием присоединение  $\alpha$ -функционализированного кетона к 3-замещенному нитроалкенону с образованием аддукта, который претерпевает отщепление молекулы азотистой кислоты, с образованием диеновой структуры;
- Кислотно-катализируемую циклизацию с образованием фурана.

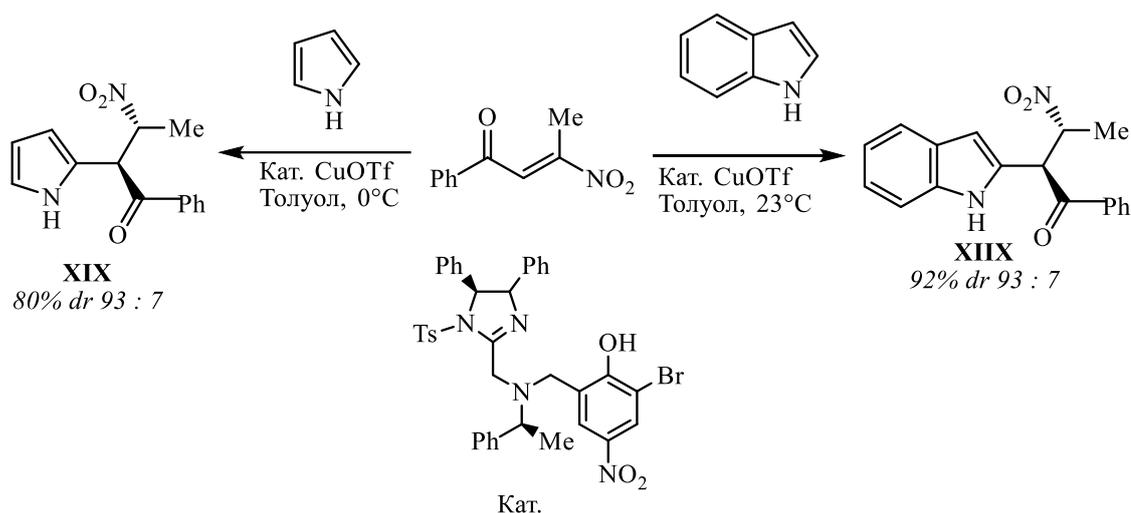
Оптимизация реакционных условий также показала влияние природы растворителя на реакцию присоединения, в которой ацетонитрил продемонстрировал наибольшие выходы, в то время как проведение реакции в 2-метилтетрагидрофуране приводило к наименьшим выходам аддукта (схема 1.24) [54].



**Схема 1.24** – Механизм взаимодействия 3-замещенных-нитроенонов с  $\alpha$ -функционализированными кетонами

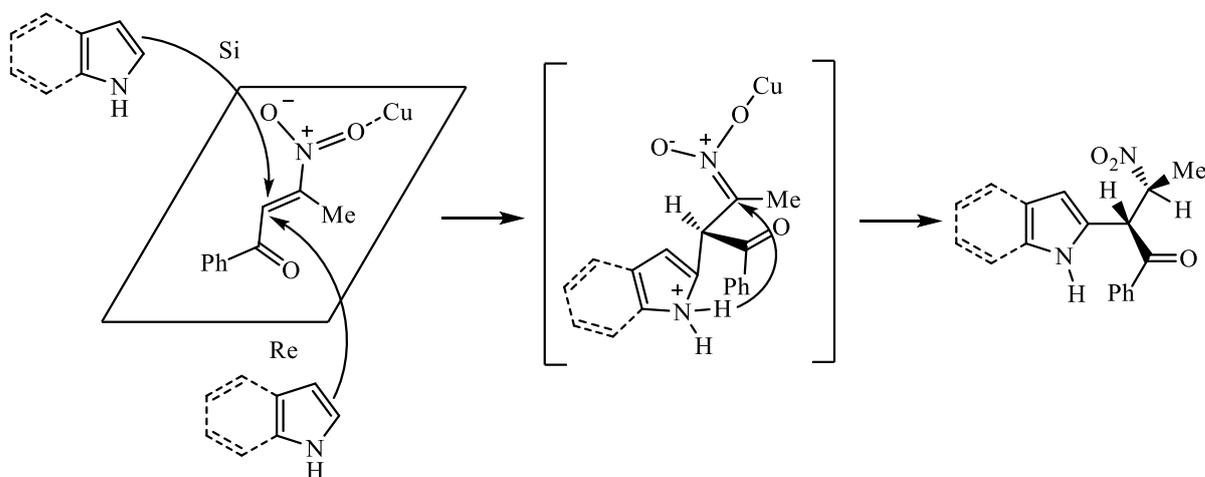
Отметим, что самые низкие выходы наблюдаются, если  $EWG = CN, PhO_2S$ ,  $R^1 = t\text{-Bu}$  или 2-тиофенил, а  $R^2 = H$  [54].

Реакция каталитического асимметричного присоединения индолов и пирролов к 1-фенил-3-нитробут-2-ен-1-ону в присутствии  $CuOTf$  приводит к получению соответствующих  $C^2$  аддуктов **XIX**, **XIX** с выходом 92 и 80% соответственно (схема 1.25) [55].



**Схема 1.25** – Взаимодействие 1-фенил-3-нитробут-2-ен-1-она с индолом и пирролом

Как в случае пиррола, так и в случае индола реакция протекает в мягких условиях с хорошими выходами и отличной энантиоселективностью. Продукты *анти*-присоединения трансформируются в биохимически важные R-замещенные β-гетероарилалкиламины [55].

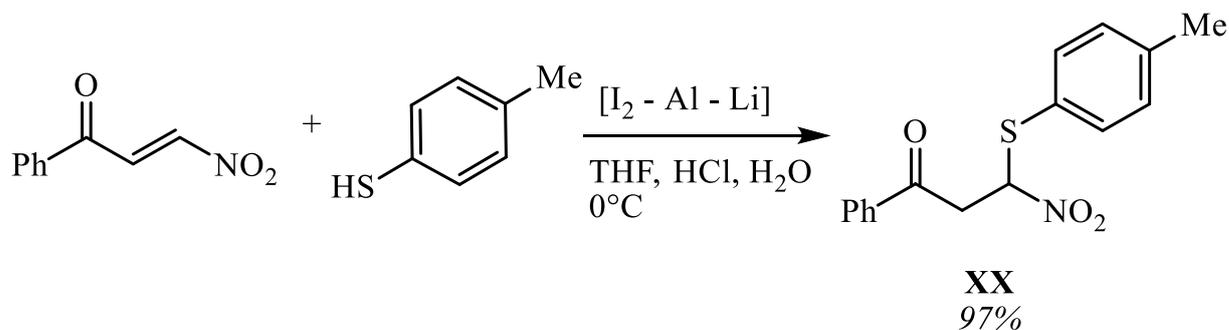


**Схема 1.26** – Механизм взаимодействия 1-фенил-3-нитробут-2-ен-1-она с индолом и пирролом

Маршрут данной реакции авторы представляют как атаку молекулой индола или пиррола с Re-стороны активированных нитроалкенов с получением промежуточных продуктов нитроната меди. Кислый протон, соседний к атому азота затем реагирует с нитронатом с образованием антиаддукта (схема 1.26) [55].

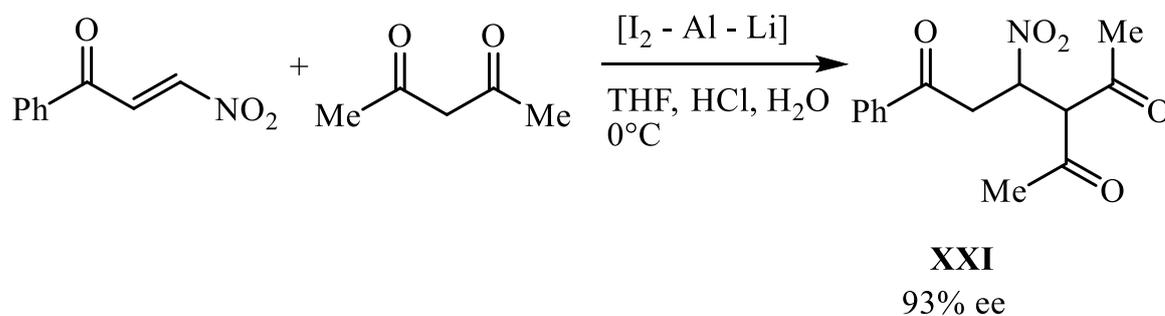
Реакции по C<sup>3</sup> углеродному атому

Взаимодействие 3-нитро-1-фенилпропенона с 4-метилтиофенолом, протекает под действием биметаллического катализатора и приводит к соответствующему аддукту **XX** по C<sup>3</sup> атому, который образуется в виде смеси диастереомеров с выходом 97% (схема 1.27) [56].



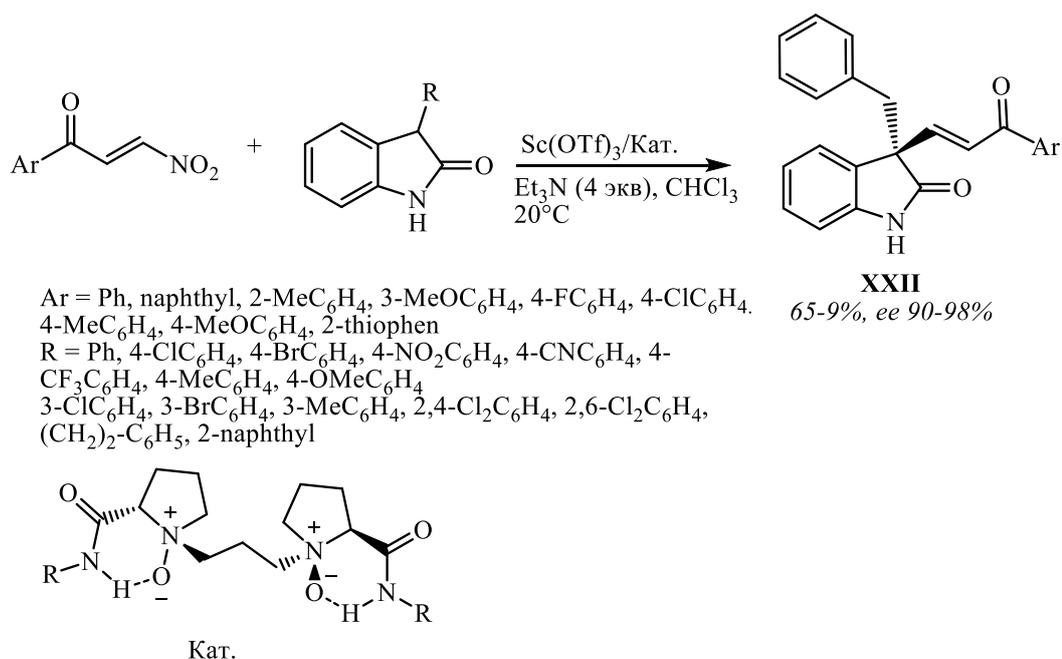
**Схема 1.27** – Взаимодействие 3-нитро-1-фенилпропенона и 4-метилтиофенолом

Реакция 3-нитро-1-фенилпропенона с эфиром малоновой кислоты под действием биметаллического катализатора протекает аналогичным образом, приводя к энантиоселективному образованию C<sup>3</sup>-аддукта **XXI** с выходом 93% (схема 1.28) [57].



**Схема 1.28** – Взаимодействие 3-нитро-1-фенилпропенона с эфиром малоновой кислоты

Взаимодействие 1-арил-3-нитропропенонов с 3-арил(гетарил)индолин-2-оном протекает в хлороформе в присутствии триэтиламина и комплекса *N,N*-диоксида/Sc(OTf)<sub>3</sub> и завершается образованием продукта винильного замещения **XXII** (схема 1.29) [57].



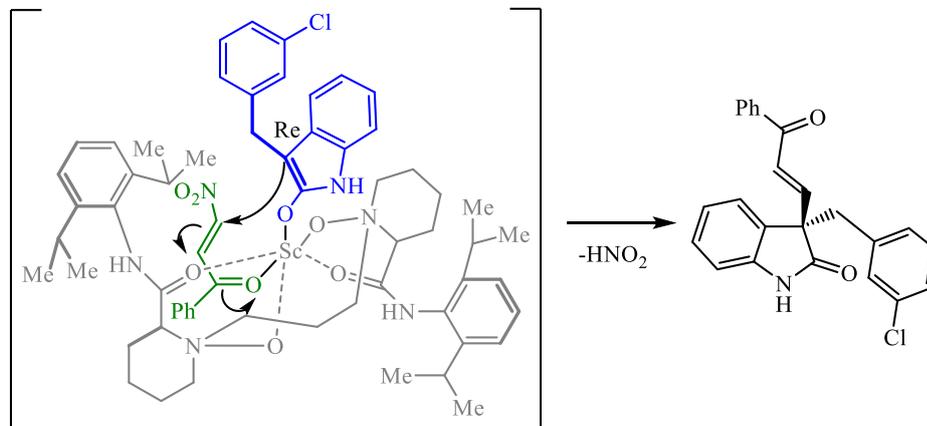
### Схема 1.29 – Взаимодействие арилнитропропенона с 3-замещенным оксиндолем

Данные взаимодействия представлены на широком ряде как 1-арил-3-нитропропенов, так и 3-замещенного оксиндола. Варьирование заместителей показало, что использование электронодонорных заместителей (по сравнению с электроноакцепторными заместителями) в ароматических кольцах обоих субстратов приводит к снижению выходов конечных продуктов. Наименьший выход продемонстрировал субстрат с нафтильным заместителем [57].

Кроме того, авторы [57] приводят данные расчета естественных орбитальных зарядов, которые показывают, что атом C<sup>2</sup> имеет больший положительный заряд, который, по-видимому, с большей вероятностью подвергается нуклеофильной атаке, хотя последнее не согласуется с экспериментальными результатами. Такое изменение региоселективности в реакции присоединения 3-нитропропенона, по мнению авторов [57], может быть обусловлено селективной координацией акцепторных групп. Наблюдаемое снижение энергии низшей незанятой молекулярной орбитали акцепторов Михаэля приводит к селективному присоединению по C<sup>3</sup> атому.

Как показано в переходном состоянии бензоильная группа 3-нитропропенона координируется с металлоцентром и енолизованной оксиндольной системой, направляя Re сторону к 3-нитропропенону.

Re сторона акцептора Михаила блокируется левым амидным фрагментом лиганда, претерпевающего присоединение по Si стороне для получения промежуточного продукта  $\beta$ -селективного присоединения. При отщеплении нитрогруппы образуется формальный продукт алкенилирования (схема 1.30).



**Схема 1.30** – Механизм взаимодействия арилнитропропена с 3-замещенным оксиндолом

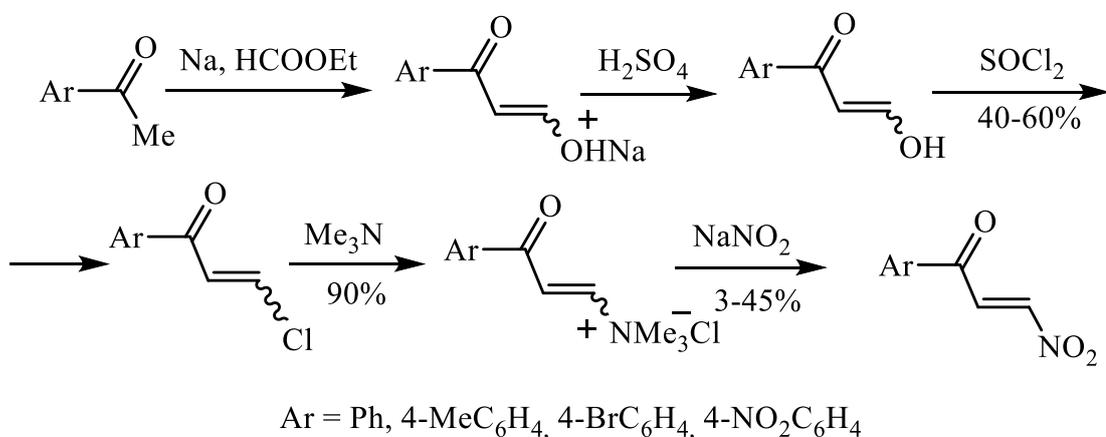
Подводя итог, можно сделать вывод, что за последние 20 лет 1-арил-3-нитропропены и их 3-замещенные аналоги активно изучались в основном в реакциях по кратной  $C=C$  связи с представителями  $S$ -нуклеофилов с использованием различных катализаторов, которые позволяют селективно получать продукты присоединения как по  $C^2$ , так и по  $C^3$  атому. Кроме того, показан единственный пример реакции по  $C=C$  связи с представителем  $S$ -нуклеофилов, а также пример реакции по  $C=O$  группе с диоксобораланом.

Следует отметить, что для рассматриваемых субстратов не представлены взаимодействия с бинуклеофильными реагентами, а также с представителями  $N$ -нуклеофилов – полиазотистыми соединениями.

## ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1 Синтез и строение 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов

Первые работы по синтезу и некоторым химическим свойствам 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов осуществлены группой под руководством А. Н. Несмеянова [7]. Предложенный ими метод синтеза 1-арил-3-нитропропенона основан на реакции конденсации ацетофенона с этилформиатом с последующим подкислением полученной натриевой соли оксиметиленацетофенона. Использование хлористого тионила на следующей стадии позволяет заместить оксигруппу на атом хлора с выходом 40-60%. 1-Арил-3-хлорпропеноны под действием триметиламина превращаются в *N,N,N*-триметил-3-оксо-3-арилпроп-1-ен-1-аммоний хлориды с выходом до 90%. На последней стадии проводится обработка четвертичной соли раствором нитрита натрия, завершающаяся образованием нитропропенонов с выходами от 3 до 45% (схема 2.10).



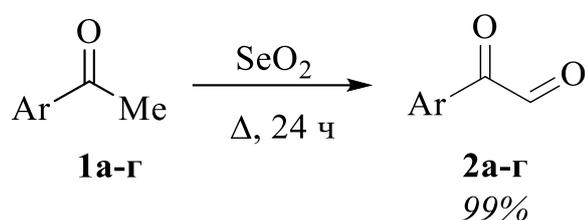
**Схема 2.1** – Синтез 1-арил-3-нитропропенонов по методу А. Н. Несмеянова

Данный метод синтеза обладает рядом недостатков: многостадийность, частичное осмоление продуктов на стадии хлорирования, что приводит к выделению 1-арил-3-хлорпропенонов с выходом не более 30-50%, низкие выходы последней стадии замещения триметиламмонийной функции на нитрогруппу (25-27%), которые не удалось увеличить, даже при варьировании реакционных условий.

Другой подход к синтезу арилнитропропенонов представлен в работе А. R. Choudhury [41], описанный в главе 1. Данная методика включает в себя

меньшее количество стадий, не предусматривающих выделение и очистку промежуточных соединений, при этом выходы конечных продуктов так же были невысокими (5-44%).

На основе метода А. Р. Choudhury нами была разработана модифицированная методика синтеза нитропропенонов из ацетофенона. На первой стадии проводится окисление соответствующих ацетофенонов **1а-г** 2.5 кратным избытком оксида селена при кипячении в растворе толуола с образованием соответствующих арилглиокселей **2а-г** с выходом до 99% (схема 2.2).



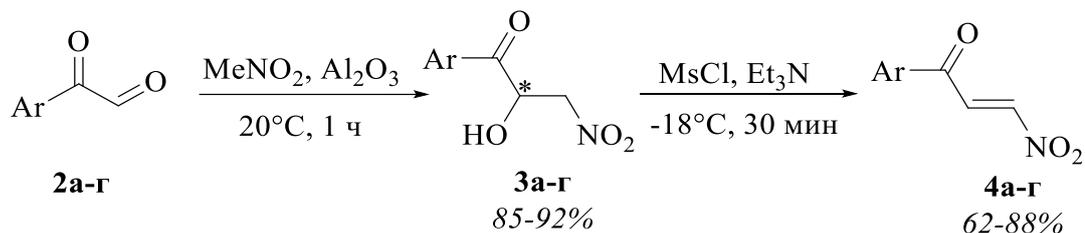
Ar = Ph (**1**, **2а**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**, **2б**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**, **2в**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**, **2г**).

**Схема 2.2** – Синтез арилглиокселей **2а-г**

Дальнейшая конденсация арилглиокселей **2а-г** с нитрометаном в присутствии основного оксида алюминия в качестве катализатора приводит к получению 1-арил-2-гидрокси-3-нитропропан-1-онов (нитроспиртов) **3а-г** с выходом 85-92%. Стоит отметить, что данные нитроспирты **3а-г** выделены и описаны в кристаллическом виде нами впервые. Последующая дегидратация гидроксинитропропанонов **3а-г** под действием смеси MsCl и Et<sub>3</sub>N (соотношение 1-арил-2-гидрокси-3-нитропропан-1-он : MsCl : Et<sub>3</sub>N = 1 : 3 : 3) при -18°C в течение 30 мин завершается образованием 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов **4а-г** с выходом 60-88% (схема 2.3).

Внесённые нами модификации в литературную методику, а именно, на первой стадии: замена растворителя (смесь вода/диоксан на толуол), увеличение количества оксида селена (соотношение ArC(O)Me : SeO<sub>2</sub> = 1 : 2 на ArC(O)Me : SeO<sub>2</sub> = 1 : 2.5) и на второй стадии: уменьшение времени выдержки (с 3 ч на 1 ч), а также выделение промежуточных нитроспиртов **3а-г** в кристаллическом виде,

позволили увеличить выход конечных 1-арил-3-нитропропенонов **4а-г** с 4-54% до 62-88%.



Ar = Ph (**2-4а**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2-4б**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2-4в**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2-4г**)

**Схема 2.3** – Синтез 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов **4а-г**

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H нитроспиртов **3а-г** метиновый протон C<sup>2</sup>H и метиленовые протоны CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (H<sup>A</sup> и H<sup>B</sup>) проявляются в виде спиновой системы ABC типа (<sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.2-13.5, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 6.8-7.9, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 2.9-3.1 Гц). OH группа проявляется уширенным синглетом в области 4.03-4.35 м.д. (таблица 2.1).

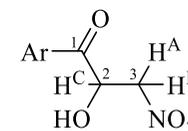
Дополнительное исследование соединения **3а** методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N НМВС в растворе CDCl<sub>3</sub> показало, что сигнал атома азота несопряженной нитрогруппы проявляется при -0.8 м.д., что согласуется с литературными данными при использовании нитрометана или аммиака в качестве внутреннего стандарта [58].

ИК спектры полученных нитроспиртов **3а-г** содержат полосы поглощения карбонильной группы (ν 1678-1691 см<sup>-1</sup>), OH-группы (ν 3447-3473 см<sup>-1</sup>), а также полосы поглощения нитрогруппы (ν<sub>s</sub> 1376-1385 и ν<sub>s</sub> 1562-1563 см<sup>-1</sup>) (таблица 2.1).

Строение полученных нитропропенонов **4а-г** также охарактеризовано нами методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК и УФ, при этом полученные значения согласуются с литературными данными [41] (таблица 2.2).

Дополнительное изучение соединений **4а-г** методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N НМВС в растворе CDCl<sub>3</sub> показало, что сигнал атома азота сопряженной нитрогруппы проявляется в области -9.3 ÷ -10.7 м.д., что согласуется с литературными данными для соединений, содержащих нитровинильный фрагмент [59-62].

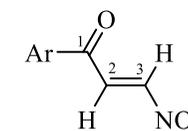
**Таблица 2.1** – Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики  
1-арил-2-гидрокси-3-нитропропан-1-онов **3а-г**



№	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Спектр ЯМР, $\delta$ , м.д., $J$ , Гц, $\text{CDCl}_3$						ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ , $\text{CHCl}_3$		
				$^1\text{H}$				$^{13}\text{C}$ $\{^1\text{H}\}$		NO <sub>2</sub>	C=O	OH
				C <sup>2</sup> H	C <sup>3</sup> H <sup>A</sup> (C <sup>3</sup> H <sup>B</sup> )	OH	Ar	C <sup>2</sup> (C <sup>3</sup> ) [C=O]	Ar			
<b>3а</b>	Ph	85	65-67	5.64 дд уш. с	4.57 дд $^2J_{13.4}$ , $^3J_{7.1}$ (4.82 дд) $^2J_{13.4}$ , $^3J_{2.9}$	4.13 д $^3J_{6.0}$	7.56 т, $^3J_{7.7}$ (H <sup>m</sup> ) 7.69 т, $^3J_{7.4}$ (H <sup>p</sup> ) 7.95 д, $^3J_{7.4}$ (H <sup>o</sup> )	70.92 (78.79) [196.55]	128.66 (C <sup>o</sup> ) 129.49 (C <sup>m</sup> ) 132.75 (C <sup>i</sup> ) 135.01 (C <sup>p</sup> )	1376 сл 1563 с	1690 ср	3447 сл
<b>3б</b>	4-Me- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88	67-69	5.63 дд $^3J_{7.4}$ , $^3J_{3.0}$	4.53 дд $^2J_{13.3}$ , $^3J_{7.4}$ (4.80 дд) $^2J_{13.3}$ , $^3J_{3.0}$	4.14 уш. с	2.44 с (CH <sub>3</sub> ) 7.34 д, $^3J_{8.2}$ (H <sup>m</sup> ) 7.84 д, $^3J_{8.2}$ (H <sup>o</sup> )	70.76 (79.02) [195.98]	21.96 (CH <sub>3</sub> ) 128.79 (C <sup>o</sup> ) 130.10 (C <sup>i</sup> ) 130.17 (C <sup>m</sup> ) 146.41 (C <sup>p</sup> )	1385 сл 1562 с	1685 с	3462 сл
<b>3в</b>	4-MeO- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92	74-75	5.64 дд $^3J_{7.9}$ , $^3J_{2.9}$	4.50 дд $^2J_{13.2}$ , $^3J_{7.9}$ (4.78 д.д) $^2J_{13.2}$ , $^3J_{2.9}$	4.15 уш. с	3.90 с (OCH <sub>3</sub> ) 7.01 д, $^3J_{8.9}$ (H <sup>m</sup> ) 7.95 д, $^3J_{8.9}$ (H <sup>o</sup> )	70.52 (79.27) [194.46]	55.80 (OCH <sub>3</sub> ) 114.75 (C <sup>m</sup> ) 125.31 (C <sup>i</sup> ) 131.19 (C <sup>o</sup> ) 165.08 (C <sup>p</sup> )	1376 сл 1562 с	1678 ср	3459 сл
<b>3г</b>	4-Br- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	63-65	5.56 дд $^3J_{6.8}$ , $^3J_{3.1}$	4.59 дд $^2J_{13.5}$ , $^3J_{6.8}$ (4.80 дд) $^2J_{13.5}$ , $^3J_{3.1}$	4.03 уш. с	7.70 д, $^3J_{8.7}$ (H <sup>m</sup> ) 7.82 д, $^3J_{8.7}$ (H <sup>o</sup> )	70.93 (78.44) [195.69]	130.08 (C <sup>m</sup> ) 130.39 (C <sup>i</sup> ) 131.64 (C <sup>p</sup> ) 132.84 (C <sup>o</sup> )	1376 сл 1563 с	1691 ср	3473 сл

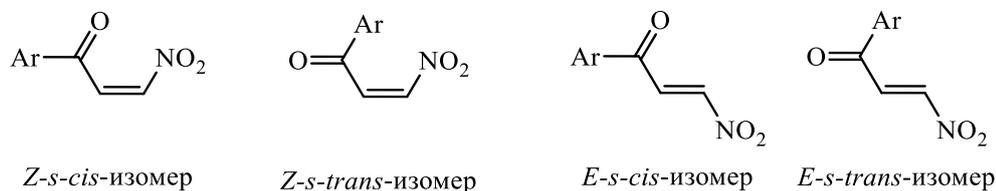
Примечание:  $\delta^{15}\text{N}$  для соединения **3а** -0.8 м.д. (NO<sub>2</sub>).

**Таблица 2.2** – Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики (2*E*)-1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов **4а-г**



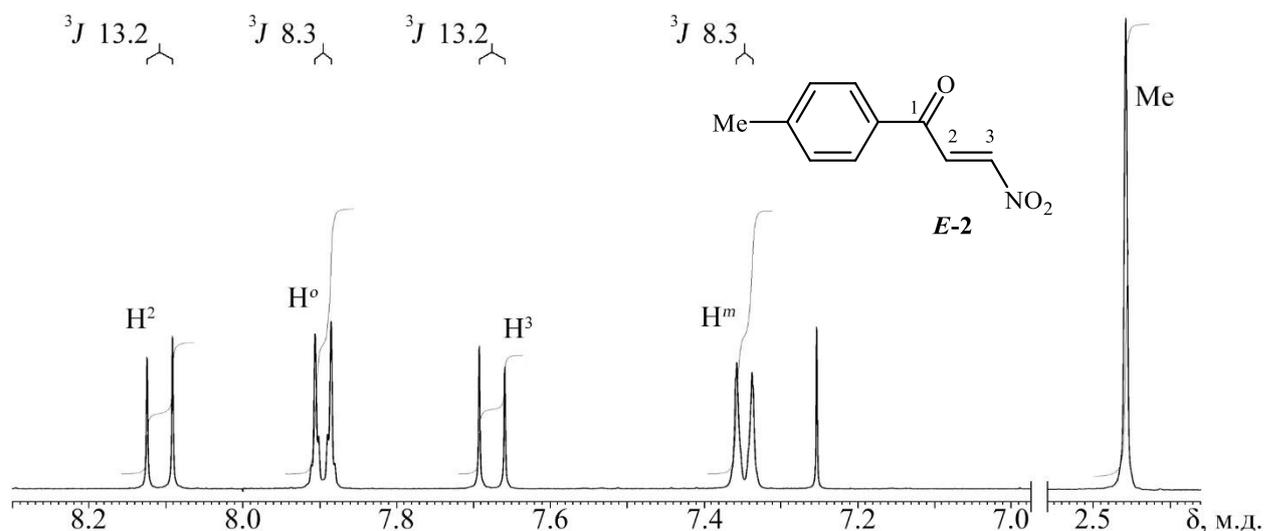
№	Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Спектр ЯМР, δ, м.д., J, Гц, CDCl <sub>3</sub>						ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup> , CHCl <sub>3</sub>		УФ спектр, MeCN
				<sup>1</sup> H			<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}		<sup>15</sup> N	NO <sub>2</sub>	C=O	λ <sub>макс</sub> , нм (ε)
				C <sup>2</sup> H	C <sup>3</sup> H	Ar	C <sup>2</sup> (C <sup>3</sup> ) [C=O]	Ar	NO <sub>2</sub>			
<b>4а</b>	Ph	83	92-94	8.12 д <sup>3</sup> J13.3	7.69 д <sup>3</sup> J13.3	7.56 т <sup>3</sup> J7.7 (H <sup>m</sup> ) 7.69 т <sup>3</sup> J7.4 (H <sup>p</sup> ) 7.99-8.01 м (H <sup>o</sup> )	129.73 (148.26) [187.11]	129.04 (C <sup>o</sup> ) 129.33 (C <sup>m</sup> ) 134.97 (C <sup>p</sup> ) 135.97 (C <sup>i</sup> )	-9.6	1356 с 1539 с	1683 с	236 (12200) 287 (5900)
<b>4б</b>	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88	90-92	8.11 д <sup>3</sup> J13.2	7.68 д <sup>3</sup> J13.2	2.46 с (Me) 7.35 д (H <sup>m</sup> ) 7.90 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J8.3	129.91 (148.04) [186.53]	21.98 (Me) 129.19 (C <sup>o</sup> ) 130.03 (C <sup>m</sup> ) 146.37 (C <sup>p</sup> ) 133.59 (C <sup>i</sup> )	-10.6	1353 с 1539 с	1678 с	236 (15100) 296 (7600)
<b>4в</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62	85-87	8.11 д <sup>3</sup> J13.2	7.67 д <sup>3</sup> J13.2	3.91 с (MeO) 7.01 д (H <sup>m</sup> ) 7.98 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J9.0	129.98 (147.81) [185.09]	55.83 (MeO) 131.61 (C <sup>o</sup> ) 114.60 (C <sup>m</sup> ) 165.13 (C <sup>p</sup> ) 129.13 (C <sup>i</sup> )	-9.3	1354 с 1539 с	1674 с	247 (13700) 327 (7400)
<b>4г</b>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	116-118	8.07 д <sup>3</sup> J13.2	7.70 д <sup>3</sup> J13.2	7.71 д (H <sup>m</sup> ) 7.86 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J8.7	129.11 (148.58) [186.11]	130.38 (C <sup>o</sup> ) 130.65 (C <sup>i</sup> ) 132.75 (C <sup>m</sup> ) 134.65 (C <sup>p</sup> )	-10.7	1352 с 1541 с	1679 с	236 (18200) 289 (11100)

Полученные нитропропеноны **4а-г**, способны существовать в виде *E*- или *Z*-изомеров (C=C), а также *s-цис*- или *s-транс*-конформеров (C=O, C=C) (рисунок 2.1), однако, судя по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  они образуются конфигурационно однородными.



**Рисунок – 2.1** Изомеры соединений **4**

Наблюдаемые в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **4а-г** значения констант спин-спинового взаимодействия ( $^3J = 13.2\text{-}13.3$  Гц) сигналов протонов  $\text{C}^2\text{H}$  ( $\delta_{\text{H}} 8.07\text{-}8.12$  м.д.) и  $\text{C}^3\text{H}$  ( $\delta_{\text{H}} 7.67\text{-}7.70$  м.д.) указывают на *E*-конфигурацию кратной связи C=C в молекулах этих соединений, что согласуется с литературными данными [41] (рисунок 2.2).



**Рисунок – 2.2** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (2*E*)-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **4б** в  $\text{CDCl}_3$

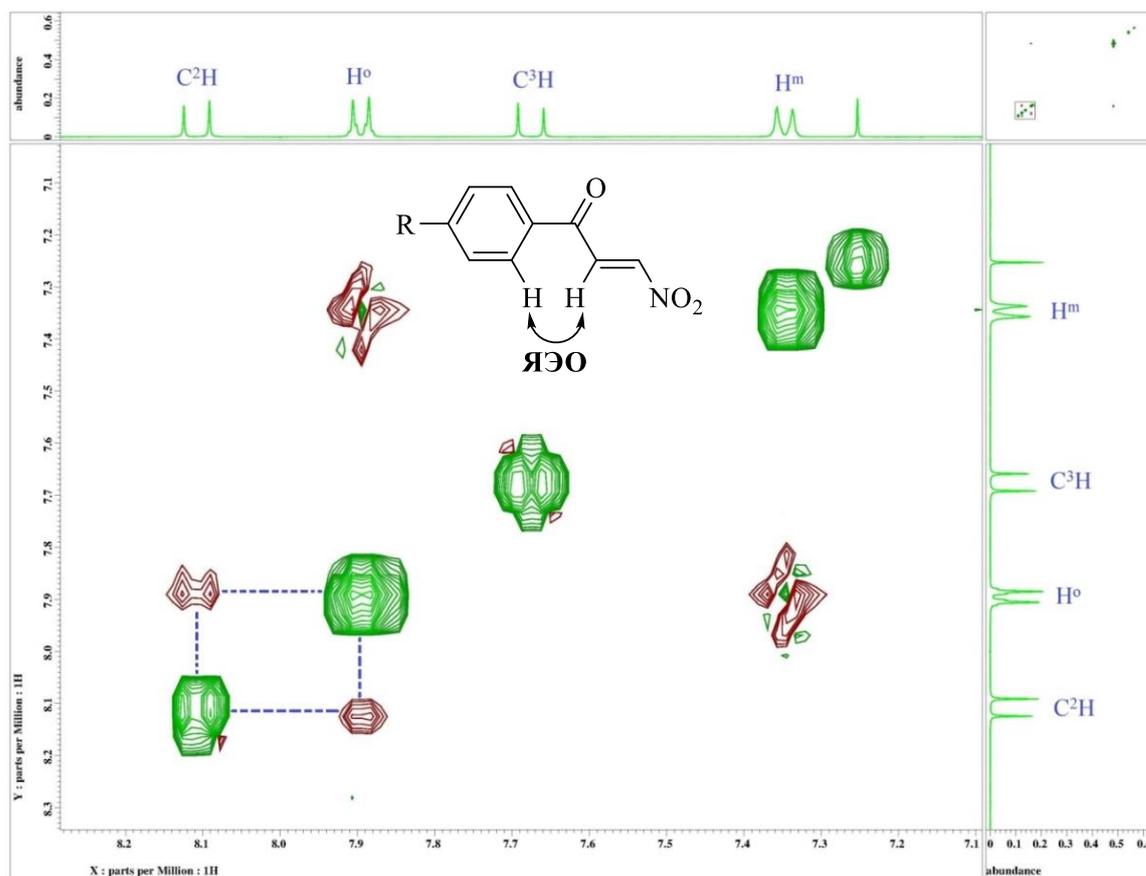
Для уточнения особенностей строения нитропропенонов **4а-г** проведены квантово-химические расчёты DFT B3PW91/6-311++G(df,p), на примере соединения **4а**. Было найдено два энергетически предпочтительных конформера с *E*-ориентацией нитро- и бензоильной групп. Конформер *E-s-цис* с нулевой относительной энергией обладает практически плоским строением, связи C=C и C=O антиклинальны (таблица 2.3).

**Таблица 2.3** – Квантово-химические расчёты DFT B3PW91/6-311++G(df,p) и дипольные моменты для соединения **4a**

Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$	$\mu_{\text{выч}}$	$\mu_{\text{эксп}}$ (бензол)
<i>E-s-цис</i>	0.0	0.0	5.45	3.13	4.39
<i>E-s-транс</i>	4.8	7.3	5.21	3.42	

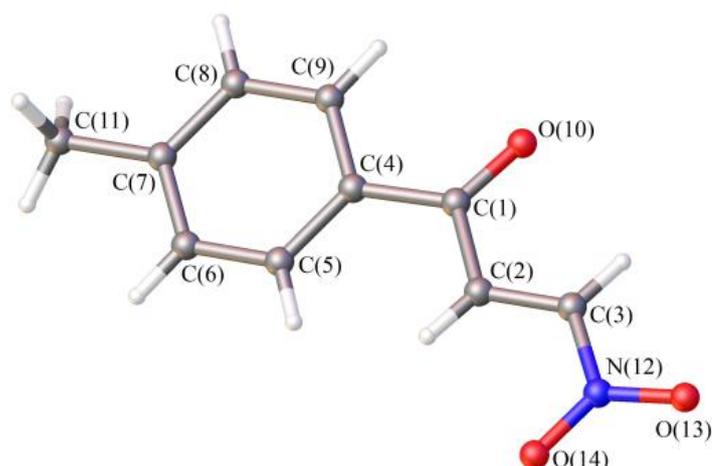
Проведенное сравнение теоретических, экспериментальных и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов показало, что наблюдается значительное отличие экспериментальных значений как от теоретических, так и от вычисленных. Вероятно, такая экзальтация возникает благодаря электронным эффектам, обеспечиваемых цепью сопряжения и полярными группами.

Кроме того, результаты экспериментов ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY, выполненных для нитропропенонов **4б,в** показывают наличие ядерного эффекта Оверхаузера между протонами  $\text{C}^2\text{H}$  и  $\text{H}^\circ$  арильного заместителя, что указывает на их близкое расположение в пространстве и, соответственно, на *s-цис*-конфигурацию связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  в молекулах этих веществ (рисунок 2.3).



**Рисунок – 2.3** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY (*2E*)-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **4б** в  $\text{CDCl}_3$

Сделанное предположение о геометрической конфигурации нитропропенонов **4а-г** надежно подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Действительно, 1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-он **4б** имеет *E-s-цис*-конфигурацию. Молекула плоская в пределах 0.122(1) Å, причём максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости имеет атом O(10). По-видимому, это отклонение обусловлено стерическими причинами – атом O(10) имеет короткие внутримолекулярные контакты с атомами H(3) и H(9) (2.41 и 2.50 Å, соответственно) (рисунок 2.4). Тем не менее, в молекуле **4б** реализуется длинная цепь сопряжений, определяющая планарность молекулы. Так же в кристалле **4б** также наблюдаются короткие контакты С-Н...О типа, соответствующие дисперсионным взаимодействиям. Стекинг-взаимодействий ароматических систем в кристалле **4б** не наблюдается.

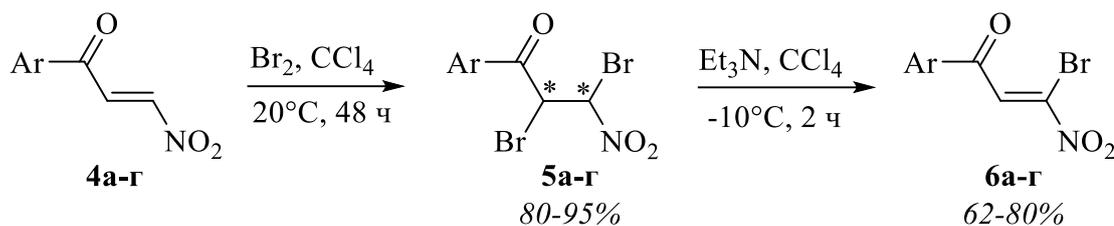


**Рисунок – 2.4** Геометрия молекулы (2*E*)-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **4б** в кристалле

## 2.2 Синтез и строение 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов

Синтез исходных 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов осуществляется на основе синтетического подхода «галогенирование-дегидрогалогенирование» [63]. Так взаимодействие нитропропенонов **4а-г** с молекулярным бромом в безводном CCl<sub>4</sub> при комнатной температуре приводит к образованию 1-арил-2,3-дибром-3-нитропропан-1-онов **5а-г** с выходами 80-95% в виде смеси двух диастереомеров (схема 2.4). Их последующее дегидробромирование под действием триэтиламина в растворе CCl<sub>4</sub> при –10°C завершается образованием 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов **6а-г** с выходом 62-80% (схема 2.4).

Стоит отметить, что за исключением первого представителя бромнитропропеноны **6б-г** выделены и описаны нами впервые.



Ar = Ph (**4а**, **5а**, **6а**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4б**, **5б**, **6б**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4в**, **5в**, **6в**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4г**, **5г**, **6г**)

#### Схема 2.4 – Синтез 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов **6а-г**

Строение соединений **5а-г**, **6а-г** охарактеризовано методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК и УФ, при этом полученные значения для ранее описанного 1-фенил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-она согласуются с опубликованными данными [63] (таблица 2.4, 2.5).

Полученные бромнитропропеноны **6а-г**, так же как и арил-3-нитропропеноны **4а-г** способны существовать в виде *E*- или *Z*-изомеров (C=C), а также *s-цис*- или *s-транс*-конформеров (C=O, C=C) (рисунок 2.5), однако, судя по данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C образуются конфигурационно однородными.

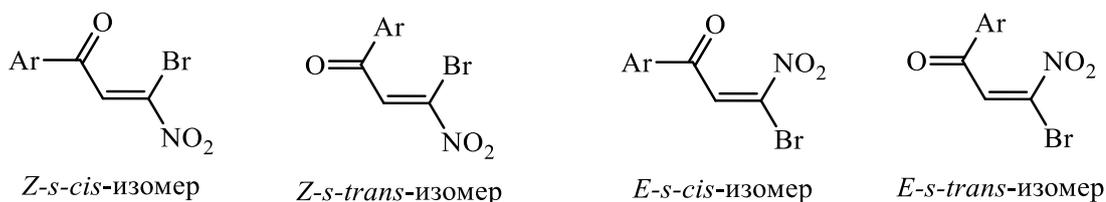
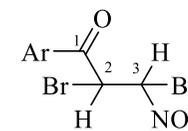


Рисунок – 2.5 Возможные изомеры соединений **6**

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **6а-г** сигнал протона С<sup>2</sup>H проявляется в области 8.44-8.49 м.д., что свидетельствует о *Z*-конфигурации молекулы так же, как и в случае аналогичных веществ (рисунок 2.6) [64, 65].

Для уточнения особенностей строения соединений **6а-г** проведены квантово-химические расчёты DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p). Найдены два близких по энергии конформера в которых бензоильная и бромидная группы имеют *Z*-ориентацию относительно кратной связи C=C. Связи C=C и C=O имеют синклиральную ориентацию.

**Таблица 2.4** – Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики  
1-арил-2,3-дибром-3-нитропропан-1-онов **5а-г**

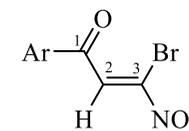


№	Ar	Выход, %	Т.пл., °С	Соотношение диа-стерео-меров	Спектр ЯМР, δ, м.д., J, Гц, CDCl <sub>3</sub>					ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup> , CHCl <sub>3</sub>	
					<sup>1</sup> H			<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}		NO <sub>2</sub>	C=O
					C <sup>2</sup> H	C <sup>3</sup> H	Ar	C <sup>2</sup> (C <sup>3</sup> ) [C=O]	Ar		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>5а</b>	Ph	95	55-57	a: 1	5.69 д   6.45 д <sup>3</sup> J 9.7	7.53 т <sup>3</sup> J 7.7 (H <sup>m</sup> ) 7.67 т <sup>3</sup> J 7.4 (H <sup>p</sup> ) 8.03 д <sup>3</sup> J 7.4 (H <sup>o</sup> )	45.05 (77.60) [190.44]	129.21 (C <sup>o</sup> ) 129.40 (C <sup>m</sup> ) 132.61 (C <sup>i</sup> ) 135.12 (C <sup>p</sup> )	1354 ср 1574 с	1690 с	
				b: 3	5.83 д   6.43 д <sup>3</sup> J 10.4	7.56 т <sup>3</sup> J 7.7 (H <sup>m</sup> ) 7.70 т <sup>3</sup> J 7.7 (H <sup>p</sup> ) 8.00 д <sup>3</sup> J 7.4 (H <sup>o</sup> )	41.80 (75.01) [188.33]	129.21 (C <sup>o</sup> ) 129.40 (C <sup>m</sup> ) 133.09 (C <sup>i</sup> ) 135.26 (C <sup>p</sup> )			
<b>6б</b>	4-Ме- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	56-58	a: 1	5.66 д   6.44 д <sup>3</sup> J 9.8	2.45 с (Me) 7.33 д (H <sup>m</sup> ) 7.90 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J = 8.4	45.08 (77.71) [190.00]	22.03 (Me) 129.33 (C <sup>o</sup> ) 130.08 (C <sup>m</sup> ) 130.64 (C <sup>i</sup> ) 146.47 (C <sup>p</sup> )	1353 ср 1572 с	1684 с	
				b: 3	5.80 д   6.42 д <sup>3</sup> J 10.4	2.46 с (Me) 7.35 д (H <sup>m</sup> ) 7.92 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.2	41.80 (75.14) [187.92]	21.98 (Me) 129.33 (C <sup>o</sup> ) 129.91 (C <sup>i</sup> ) 130.08 (C <sup>m</sup> ) 146.68 (C <sup>p</sup> )			

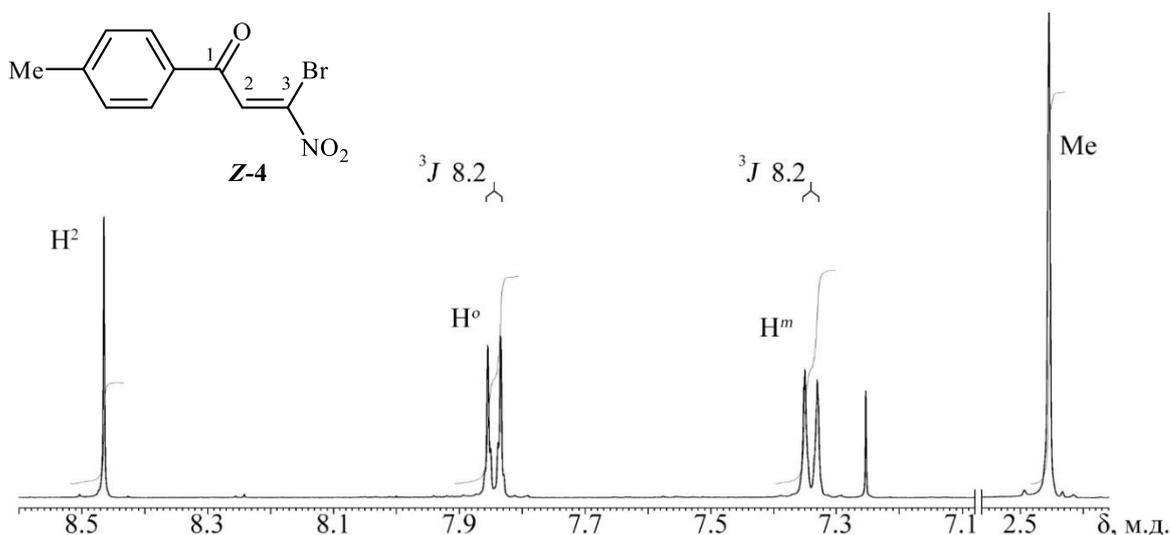
Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5в	4-MeO- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	58-60	a: 1	5.63 д	6.44 д	3.90 с (OMe) 6.99 д (H <sup>m</sup> ) 7.98 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 9.1	45.04 (77.81) [188.83]	55.81 (OMe) 114.49 (C <sup>m</sup> ) 125.45 (C <sup>i</sup> ) 131.74 (C <sup>o</sup> ) 165.12 (C <sup>p</sup> )	1352 cp 1574 с	1676 с
				a: 2	5.77 д	6.41 д	3.91 с (OMe) 7.01 д (H <sup>m</sup> ) 8.00 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 9.0	41.75 (75.29) [186.75]	55.85 (OMe) 114.66 (C <sup>m</sup> ) 125.97 (C <sup>i</sup> ) 131.74 (C <sup>o</sup> ) 165.26 (C <sup>p</sup> )		
5г	4-Br- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	103- 105	a: 1	5.61 д	6.43 д	7.68 д (H <sup>m</sup> ) 7.86 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.7	44.89 (77.31) [189.56]	130.08 130.36 (C <sup>o</sup> ) 131.39 132.63 (C <sup>m</sup> )	1352 cp- 1575 с	1690 с
				b: 5	5.75 д	6.40 д	7.71 д (H <sup>m</sup> ) 7.88 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.7	41.68 (74.77) [187.44]	130.52 (C <sup>o</sup> ) 130.89 131.83 132.79 (C <sup>m</sup> )		

**Таблица 2.5** – Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики (2Z)-1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов **ба-г**



№	Ar	Выход, %	Т.пл., °С	Спектр ЯМР, δ, м.д., J, Гц, CDCl <sub>3</sub>					ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup> , CHCl <sub>3</sub>		УФ спектр, MeCN
				<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}		<sup>15</sup> N	NO <sub>2</sub>	C=O (C=C)	λ <sub>макс</sub> , нм (ε)
				C <sup>2</sup> H	Ar	C <sup>2</sup> (C <sup>3</sup> ) [C=O]	Ar	NO <sub>2</sub>			
<b>ба</b>	Ph	80	30-32	8.49 с	7.55 т <sup>3</sup> J 7.7 (H <sup>m</sup> ) 7.69 т <sup>3</sup> J 7.4 (H <sup>p</sup> ) 7.95 д <sup>3</sup> J 7.4 (H <sup>o</sup> )	131.06 (135.50) [187.82]	129.18 (C <sup>o</sup> ) 129.37 (C <sup>m</sup> ) 135.00 (C <sup>i</sup> ) 135.20 (C <sup>p</sup> )	-16.3	1356 с 1539 с	1682 с (1598 с)	265 (7600)
<b>бб</b>	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63	79-81	8.47 с	2.45 с (CH <sub>3</sub> ) 7.34 д (H <sup>m</sup> ) 7.84 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.2	131.45 (135.09) [187.41]	22.04 (Me) 129.34 (C <sup>o</sup> ) 130.08 (C <sup>m</sup> ) 132.54 (C <sup>i</sup> ) 146.65 (C <sup>p</sup> )	-16.5	1353 с 1539 с	1678 с (1603 с)	272 (10200)
<b>бв</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77	69-71	8.44 с	3.90 с (OCH <sub>3</sub> ) 7.00 д (H <sup>m</sup> ) 7.92 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.8	131.71 (134.74) [186.18]	55.81 (OMe) 114.65 (C <sup>m</sup> ) 128.00 (C <sup>i</sup> ) 131.75 (C <sup>o</sup> ) 165.28 (C <sup>p</sup> )	-16.6	1322 с 1555 с	1670 с (1597 с)	288 (12100)
<b>бг</b>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62	51-53	8.44 с	7.69 д (H <sup>m</sup> ) 7.81 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.6	130.32 (135.98) [186.85]	130.49 (C <sup>o</sup> ) 130.82 (C <sup>p</sup> ) 132.78 (C <sup>m</sup> ) 133.77 (C <sup>i</sup> )	-17.0	1324 ср 1558 ср	1682 ср (1587 ср)	274 (10000)



**Рисунок – 2.6** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (2Z)-3-бром-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **6б** в  $\text{CDCl}_3$

Сравнение теоретических, экспериментальных и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов показало, что для бромнитропропенонов, на примере соединения **6а**, наблюдается значительное отличие экспериментальных значений как от теоретических, так и от вычисленных. Вероятно, такая экзальтация возникает благодаря наличию электронных эффектов, обеспечиваемых цепью сопряжения и полярными группами (таблица 2.6).

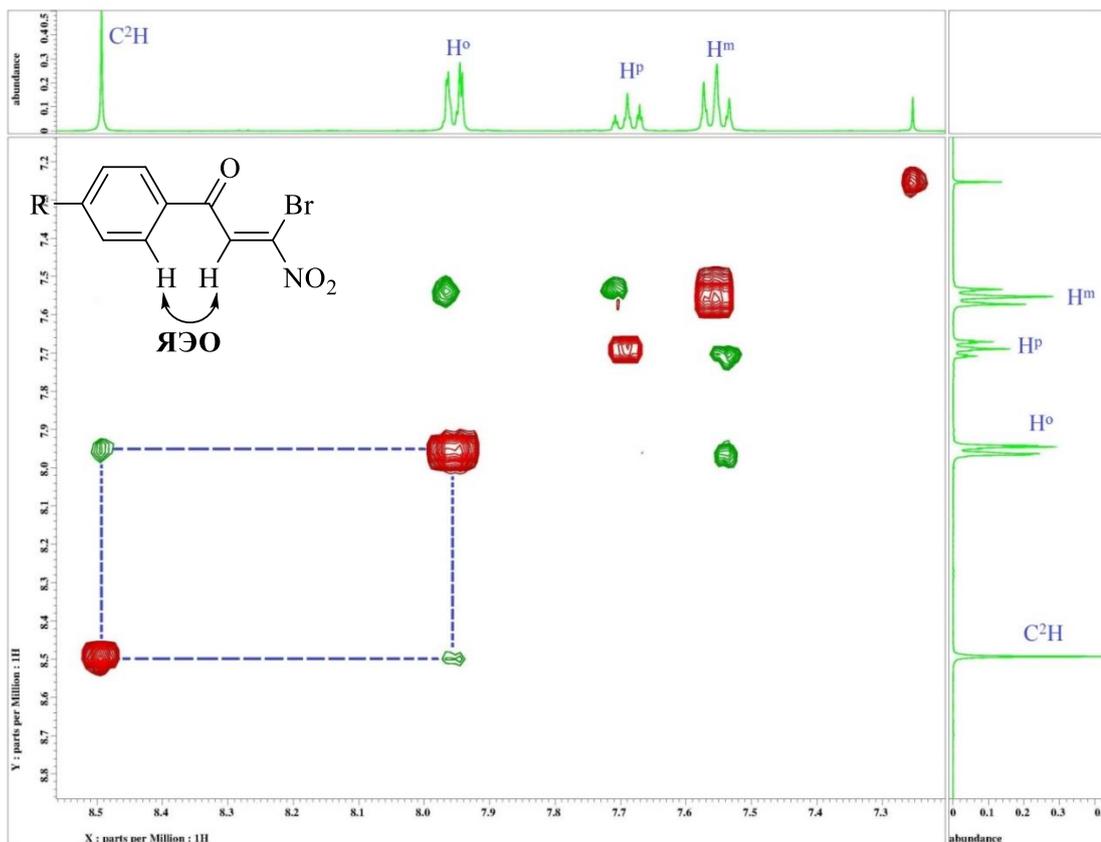
**Таблица 2.6** – Квантово-химические расчёты DFT B3PW91/6-311++G(df,p) и дипольные моменты для соединения **6а**

Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$	$\mu_{\text{выч}}$	$\mu_{\text{эксп}}$ (бензол)
<i>E-s-цис</i>	0.0	0.8	5.23	3.03	4.50
<i>E-s-транс</i>	0.5	0.0	4.79	3.42	

Кроме того, на основании результатов экспериментов ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY, выполненных для бромнитропропенонов **6а,в**, обнаружено наличие ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) между протонами  $\text{C}^2\text{H}$  и  $\text{H}^o$ , что указывает на их близкое расположение в пространстве и, соответственно, на *s-цис*-конфигурацию связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  в молекулах этих веществ (рисунок 2.7).

Дополнительное изучение соединений **6а-г** методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  НМВС в растворе  $\text{CDCl}_3$  показало, что сигнал атом азота сопряженной

нитрогруппы проявляется в области  $-16.3 \div -17.0$  м.д., которые близки значениям для алкил-3-бром-3-нитроакрилатов ( $-16.5, -17.1$  м.д.) [64].

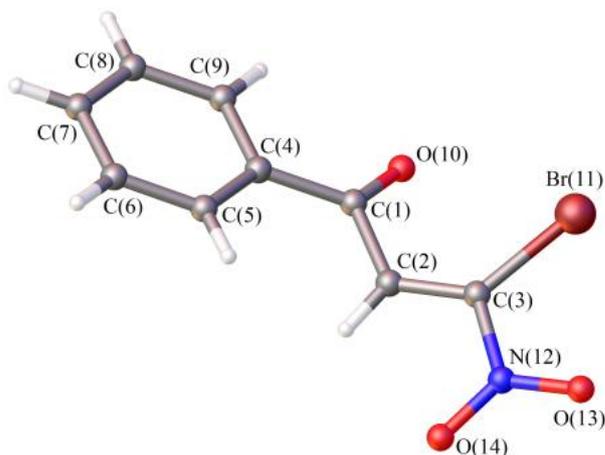


**Рисунок – 2.7** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY  
(*Z*)-3-бром-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **6б** в  $\text{CDCl}_3$

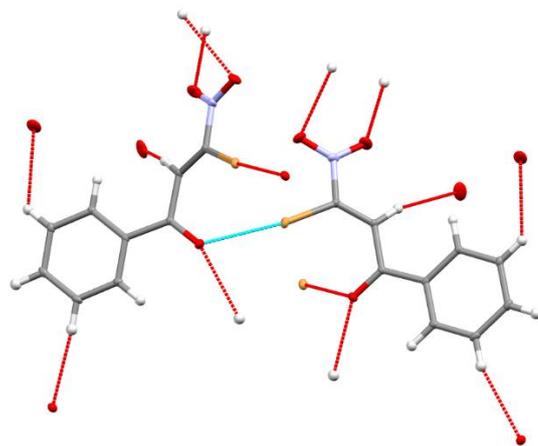
Сделанное предположение о геометрической конфигурации бромнитропропенонов **6а-г** надежно подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа.

Действительно, 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-он **6а** имеет – *Z-s-цис*-конфигурацию (рисунок 2.8). В отличие от молекулы нитропропенонов молекула бромнитропропенона **6а** неплоская, отклонение атома брома от среднеквадратичной плоскости молекулы на  $0.891(1)$  Å. В молекуле можно выделить два плоских фрагмента – бензольное кольцо с карбонильной группой (торсионный угол  $\tau(\text{O}(10)\text{-C}(1)\text{-C}(4)\text{-C}(9))$   $1.5(3)^\circ$ ), и фрагмент  $\text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-N}(12)\text{-O}(14)$  ( $\tau = 3.5(3)^\circ$ ), включая нитрогруппу и атом брома. Эти два фрагмента развёрнуты относительно связи  $\text{C}(1)\text{-C}(2)$  ( $\tau(\text{O}(10)\text{-C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3))$   $36.2(3)^\circ$ ). Длины соответствующих связей в молекуле **6а** совпадают в пределах экспериментальных погрешностей (таблица 2.7), за исключением длин связей при

атомах C(3). В молекуле **6a** двойная связь C(2)=C(3) и связь C(3)-N(12) несколько увеличены по сравнению со значениями этих связей в молекуле **4b**. По-видимому, это различие, как и разворот относительно связи C(1)-C(2), обусловлено стерическими причинами. В молекуле **6a** наблюдаются короткие внутримолекулярные контакты атома брома с атомами кислорода, расстояния Br(11)...O(10) 3.153(4) Å, Br(11)...O(13) 2.895(4) Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3.37 Å (рисунок 2.9). При плоском строении молекулы **6a** эти расстояния были бы ещё меньше. Таким образом, различная конформация молекул **4b** и **6a** обусловлена стерическими причинами – объёмным заместителем при атоме C(3) в молекуле **6a**. Так же в кристалле **6a** наблюдается короткий межмолекулярный контакт атома брома с карбонильным атомом кислорода Br(11)...O(10)' [1/2-x, 1/2+y, z] 2.962(3) Å (при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3.37), что на 0.41 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Такой контакт свидетельствует о галогеновой связи в этом кристалле. По мимо этого в кристалле наблюдаются короткие контакты C-H...O типа, соответствующие дисперсионным взаимодействиям. Стекинг-взаимодействий ароматических систем, как и в кристаллах **6a** не наблюдается.



**Рисунок – 2.8** Геометрия молекулы (2Z)-3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6a** в кристалле



**Рисунок – 2.9** Короткие контакты в кристалле **6a**

Таким образом, на основе доступных исходных реагентов нами осуществлен синтез 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов и ранее неизвестных представителей 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов. Охарактеризовано их

тонкое строение и доказано существование в виде *E-s-цис*-(1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-оны) и *Z-s-цис*-(1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны) изомеров.

**Таблица 2.7** – Основные длины связей (*d*) в молекуле (2*E*)-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **4б** и (2*Z*)-3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а**

Связь	Значения длин связей, <i>d</i> /Å	
	<b>4б</b>	<b>6а</b>
C1–C2	1.499(2)	1.500(3)
C1–C4	1.484(2)	1.483(3)
C1–O10	1.223(1)	1.223(3)
C2–C3	1.320(2)	1.331(3)
C3–N12	1.461(2)	1.488(3)
C4–C5	1.401(2)	1.402(3)
C4–C9	1.401(2)	1.399(3)
C5–C6	1.386(2)	1.393(3)
C6–C7	1.393(2)	1.390(4)
C7–C8	1.400(2)	1.396(4)
C8–C9	1.382(2)	1.388(4)
N12–O13	1.226(2)	1.218(3)
N12–O14	1.223(2)	1.225(3)
C7–C11	1.503(2)	—
C3–Br11	—	1.855(2)

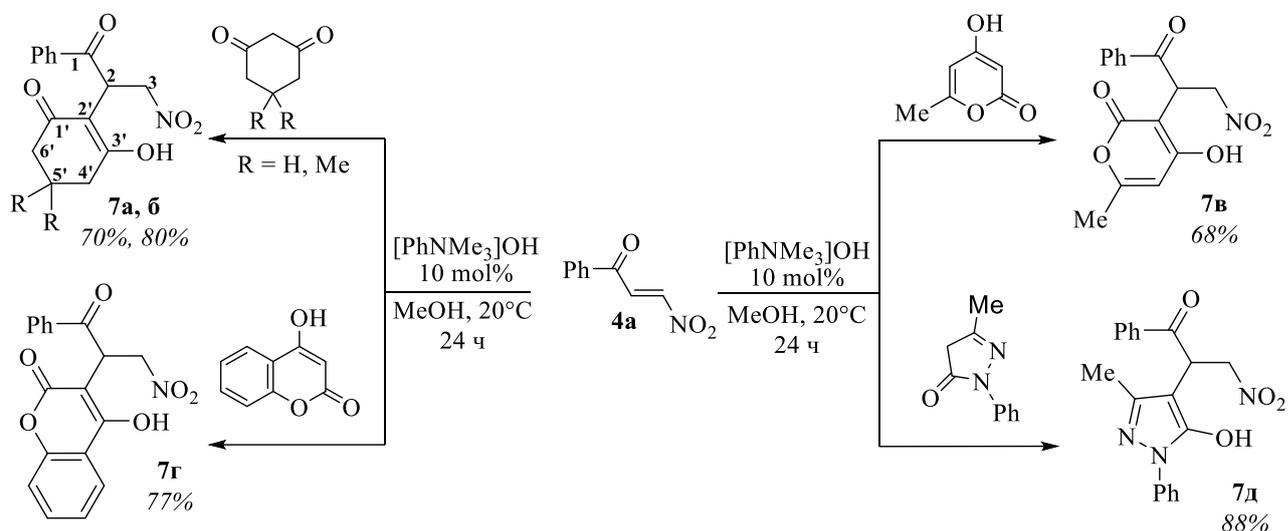
## 2.3 Взаимодействие 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов и 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов с циклическими СН-кислотами

### 2.3.1 Взаимодействие 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов с циклическими СН-кислотами

В литературном обзоре было продемонстрировано, что представители арилнитропропенонов вводились в реакции с представителями алифатических и некоторых циклических СН-кислот в присутствии селективных органо- и металокатализаторов [41, 52, 56]. Так же известно, что схожие по строению алкил-3-нитроакрилаты в реакциях с представителями циклических СН-кислот способны к формированию аддуктов Михаэля [66].

Взаимодействие нитропропенона **4а** с 5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом (димедоном), циклогексан-1,3-дионом (дигидрорезорцином), 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-оном, 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-оном и

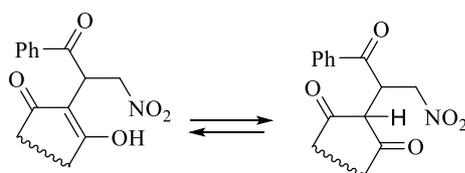
4-гидроксихроман-2-оном протекает в безводном метаноле при комнатной температуре в присутствии катализатора Радионова (гидроксида триметилфениламмония) и приводит к образованию соответствующих аддуктов Михаэля с выходом 68-88% (схема 2.5).



**Схема 2.5** – Получение аддуктов Михаэля **7а-д**

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  продуктов **7а-д** содержат сигналы всех структурных фрагментов молекул (рис 2.10, 2.11) (таблица 2.8). В строении полученных аддуктов стоит отметить проявление СН протона и двух протона  $\text{H}^{\text{A}}$  и  $\text{H}^{\text{B}}$   $\text{CH}_2\text{NO}_2$  группы в виде спиновой системы АВС типа ( $^2J_{\text{AB}}$  13.8-14.2,  $^3J_{\text{AC}}$  8.5-9.4,  $^3J_{\text{BC}}$  5.0-5.7 Гц) (рисунок 2.10).

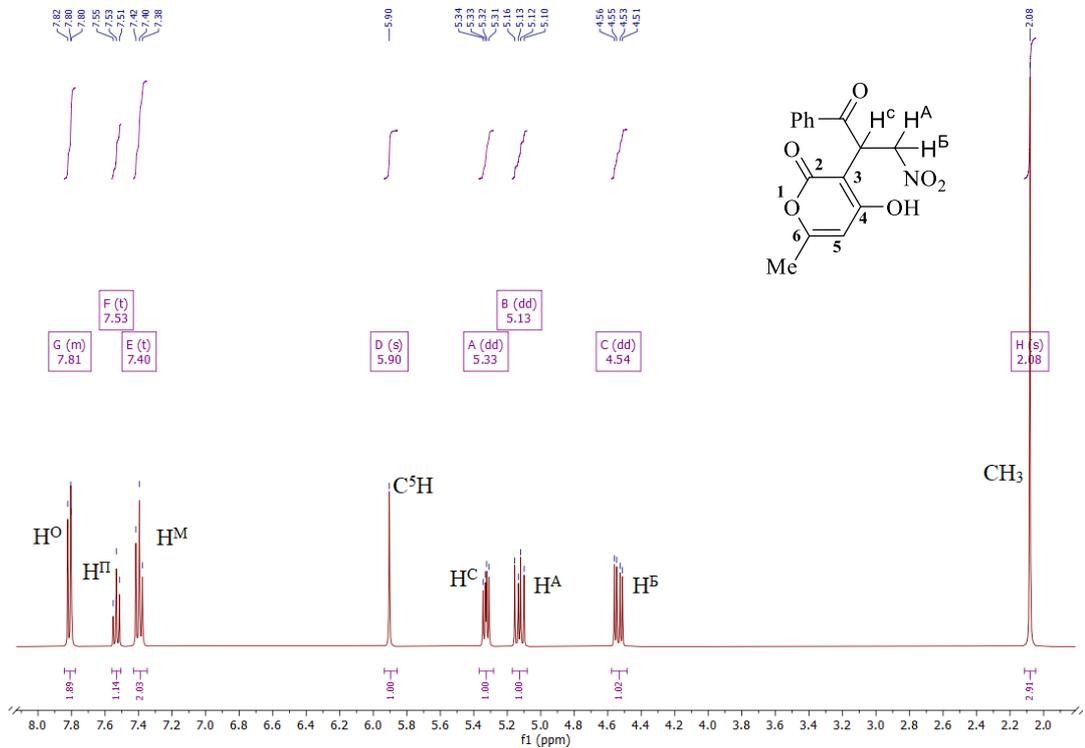
Остаток СН-кислоты в молекулах синтезированных аддуктов способен существовать в кетонной или енольной формах и судя по литературным данным [67-69], в растворе и твердой фазе для них следовало ожидать наличие енольной формы (схема 2.6).



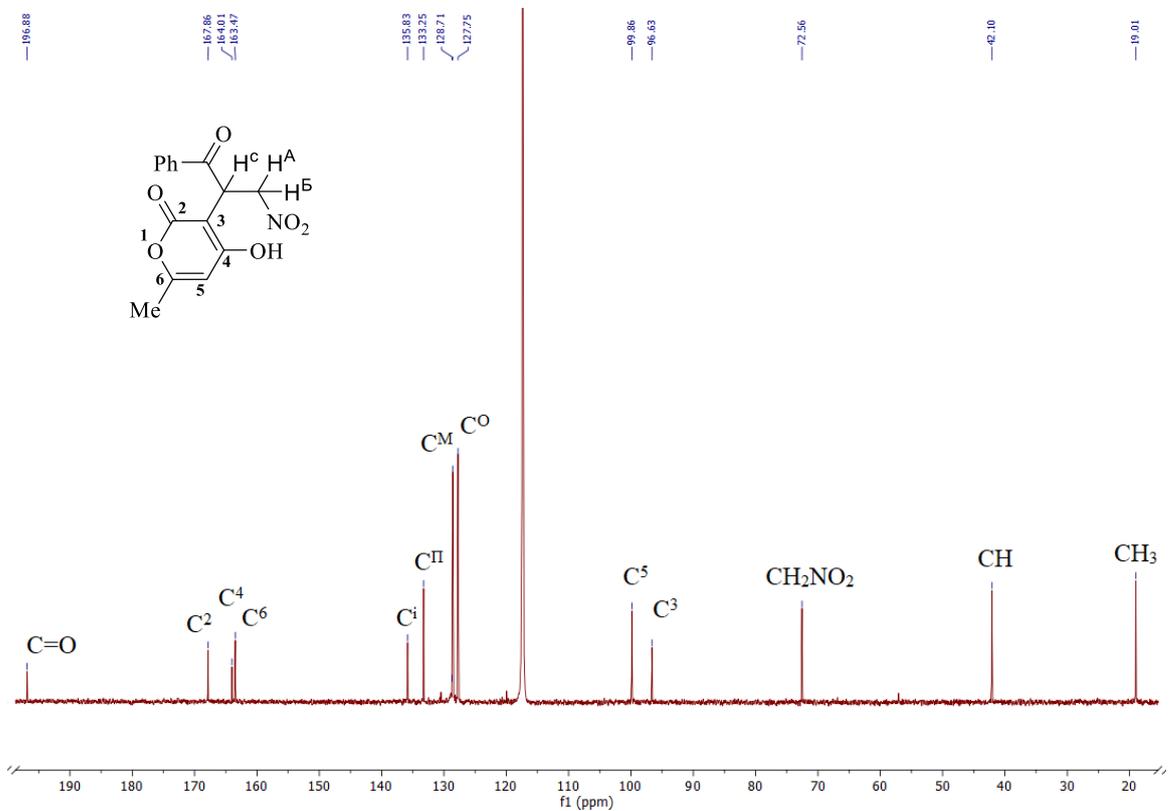
**Схема 2.6** – Кето-енольная таутомерия аддуктов **7**

Отсутствие сигнала метинового протона в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , а также проявление в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигнала углерода СН-кислотного центра в более

сильнопольной области, указывает на существование остатка СН-кислоты аддуктов **7а-д** в растворе ацетонитрила в виде енольной формы, что согласуется с литературными данными (рисунок 2.10, 2.11) [67-69].

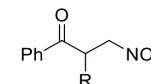


**Рисунок 2.10 – Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения **7в****



**Рисунок – 2.11 Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} соединения **7в****

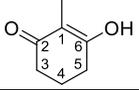
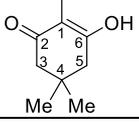
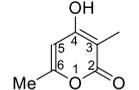
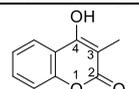
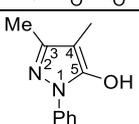
Таблица 2.8 – Спектральные характеристики аддуктов Михаэля 7а-д



№	R	Спектр ЯМР, $\delta$ , м.д., J, Гц, CD <sub>3</sub> CN							
		<sup>1</sup> H				<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}			
		H <sup>A</sup> (H <sup>B</sup> )	H <sup>C</sup>	Ph	C <sup>3</sup> H- C <sup>5</sup> H, (C <sup>4a</sup> - C <sup>8a</sup> ) [CH <sub>3</sub> ]	CH (CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> ) [CH <sub>3</sub> ]	C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup> (C <sup>4a</sup> - C <sup>8a</sup> ) [Ph]	Ph	C=O
7а		5.07 дд <sup>2</sup> J 13.8, <sup>3</sup> J 9.1 (4.35 дд) <sup>2</sup> J 13.8, <sup>3</sup> J 5.0	5.32 дд <sup>3</sup> J 9.1, <sup>3</sup> J 5.0	7.44 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 8.0 7.57 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.79 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 7.2	2.40-2.21 м 4H 1.80 пент. <sup>3</sup> J 6.4	41.34 (72.89)	110.83 (C <sup>1</sup> ) 185.97 (C <sup>2</sup> ) 32.46 (C <sup>3</sup> , C <sup>5</sup> ) 20.22 (C <sup>4</sup> )	128.36 (C <sup>m</sup> ) 132.81 (C <sup>n</sup> ) 127.67 (C <sup>o</sup> ) 135.94 (C <sup>i</sup> )	196.07
7б		5.06 дд <sup>2</sup> J 13.6, <sup>3</sup> J 8.6 (4.38 дд) <sup>2</sup> J 13.6, <sup>3</sup> J 5.5	5.31 дд <sup>3</sup> J 8.6, <sup>3</sup> J 5.5	7.41 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.7 7.53 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.76-7.72 м (H <sup>o</sup> )	2.22 д <sup>3</sup> J 16.8 [0.83 с]	41.42 (73.02) [27.09]	109.62 (C <sup>1</sup> ) 184.79 (C <sup>2</sup> ) 46.09 (C <sup>3</sup> , C <sup>5</sup> ) 31.64 (C <sup>4</sup> ) 142.61 (C <sup>6</sup> )	128.42 (C <sup>m</sup> ) 132.27 (C <sup>n</sup> ) 127.70 (C <sup>o</sup> ) 136.33 (C <sup>i</sup> )	198.28
7в		5.13 дд <sup>2</sup> J 13.8, <sup>3</sup> J 8.4 (4.54 дд) <sup>2</sup> J 13.7 5.7	5.33 дд <sup>3</sup> J 8.5, <sup>3</sup> J 5.7	7.40 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.8 7.53 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.81 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.5	5.90 с [2.08 с]	42.10 (72.56) [19.01]	167.86 (C <sup>2</sup> ) 96.63 (C <sup>3</sup> ) 164.01 (C <sup>4</sup> ) 99.86 (C <sup>5</sup> ) 163.48 (C <sup>6</sup> )	128.59 (C <sup>m</sup> ) 133.32 (C <sup>n</sup> ) 127.75 (C <sup>o</sup> ) 135.83 (C <sup>i</sup> )	196.87
7г		5.27 дд <sup>2</sup> J 14.3 8.9 (4.65 дд) <sup>2</sup> J 14.3, <sup>3</sup> J 5.1	5.62 дд <sup>3</sup> J 8.9, <sup>3</sup> J 5.1	7.26 д <sup>3</sup> J 8.7 7.33 д <sup>3</sup> J 7.6 7.43-7.36 м 7.52 т <sup>3</sup> J 7.4 7.55-7.62 м 7.88 д <sup>3</sup> J 7.2 7.96 д <sup>3</sup> J 8.1		42.74 (72.51)	162.86 (C <sup>2</sup> ) 100.12 (C <sup>3</sup> ) 160.27 (C <sup>4</sup> ) (116.62, 116.91, 122.08, 123.54 124.17 132.77)	128.58, 133.30, 127.81, 135.78	196.87
7д		5.19 дд <sup>2</sup> J 14.2 9.4 (4.63 дд) <sup>2</sup> J 14.2, <sup>3</sup> J 5.1	5.29 дд <sup>3</sup> J 9.4, <sup>3</sup> J 5.1	7.37-7.31 м 7.43 т <sup>3</sup> J 7.7 7.58-7.52 м 8.02-7.97 м	[2.0 с]	40.14 (73.14) [10.93]	99.42 (C <sup>4</sup> ) 149.01 (C <sup>3</sup> ) 166.69 (C <sup>5</sup> )	119.22, 125.47 128.42, 128.84 129.11, 133.78.	195.93

ИК спектры аддуктов **7а-д** содержат две полосы поглощения карбонильных групп ( $\nu$  1580-1689 и 1598-1684  $\text{cm}^{-1}$ ), а также полосы поглощения нитрогруппы ( $\nu_s$  1317-1378 и 1551-1553  $\text{cm}^{-1}$ ) (таблица 2.9).

**Таблица 2.9** – Выходы, температуры плавления и данные ИК спектров аддуктов Михаэля **7а-д**

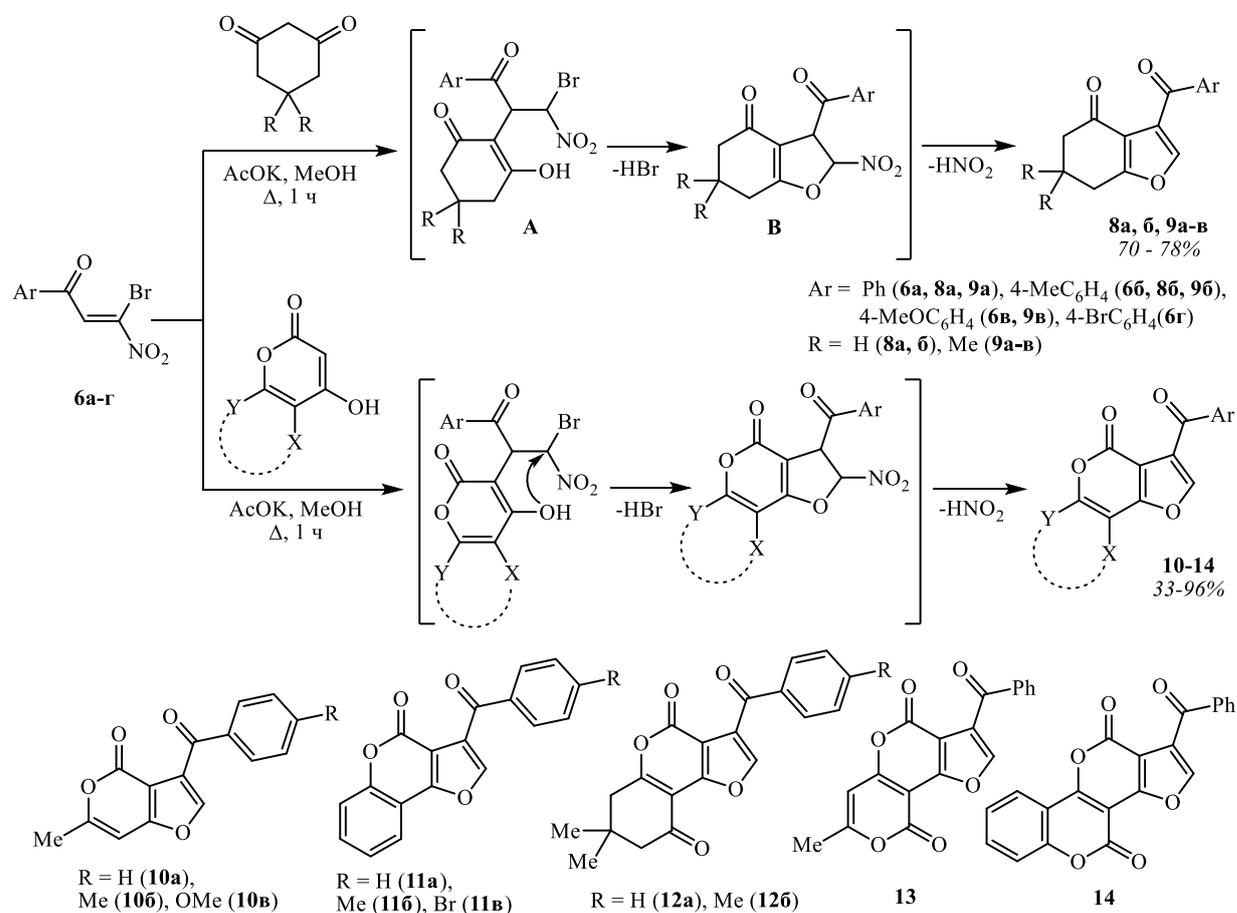
№	R	Выход, %	Т.пл., °C	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ , KBr	
				Ph-C=O (C=O)	NO <sub>2</sub>
<b>7а</b>		85	85-87	1684 с 1597 ср	1379 с 1550 с
<b>7б</b>		76	70-73	1689 (1598)	1317 с 1551 с
<b>7в</b>		68	80-84	1580 ср (1692 с)	1378 ср 1550 с
<b>7г</b>		77	85-87	1609 с (1693 с)	1378 сл 1552 с
<b>7д</b>		88	90-98	1617 ср (1684 ср)	1375 ср 1553 с

Таким образом, показано, что 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакциях с циклическими СН-кислотами: дигидрорезорцином, диемдоном, 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-оном, 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-оном и 4-гидроксихроман-2-оном приводят к образованию соответствующих аддуктов Михаэля. Спектральными методами установлено существование СН-кислотного остатка аддуктов Михаэля в енольной форме.

### 2.3.2 Взаимодействие 1-арил-3-бром-3-нитропропенонов с карбо- и гетероциклическими СН-кислотами

Химические превращения 1-арил-3-бром-3-нитропропенонов в литературе представлены единичным примером взаимодействия с представителем *N*-нуклеофилов – анилином. Их взаимодействие с СН-кислотами не изучалось. Отметим, что схожие по структуре алкил-3-бром-3-нитроакрилаты успешно вводились в реакции с циклическими СН-кислотами с образованием конденсированных фурановых структур [70-71].

Нами показано, что взаимодействие бромнитропропенонов **6a-г** с дигидрорезорцином, димедоном, производными пиран-2-она и хромен-2-она протекает в безводном метаноле с избытком ацетата калия (соотношение бромнитропропенон : СН-кислота : АсОК = 1 : 1 : 1.5) приводит к образованию 3-ароил-дигидробензофуран-4(5H)-онов **8-9**, 3-ароил-6-метил-4H-фууро[3,2-с]пирн-4-онов **10a-в**, 3-ароил-4H-фууро[3,2-с]хромен-4-онов **11a-в**, 3-ароил-7,7-диметил-7,8-дигидро-4H-фууро[3,2-с]хромен-4,9(6H)-дионов **12a-б**, 3-бензоил-7-метил-4H,9H-фууро[2,3-d]пирано[4,3-b]пиран-4,9-диона **13** и 1-бензоил-4H,11H-фууро[2',3':4,5]пирано[3,2-с]хромен-4,11-диона **14** с выходом до 96% (схема 2.7).



**Схема 2.7** – Получение конденсированных фуранов **8-14**

Отметим, что при взаимодействии бромнитропропенона **6a** с дигидрорезорцином при комнатной температуре в присутствии эквимольного количества ацетата калия спектрально зафиксировано образование смеси аддукта Михаэля (A) и дигидрофурана (B). Это позволяет сделать предположение о том, что реакция протекает по схеме домино-процесса, в котором первоначально образующийся аддукт Михаэля претерпевает внутримолекулярное

*O*-алкилирование при участии енольного гидроксила и бромнитрометильного фрагмента. Завершается реакция путём ароматизации за счёт отщепления азотистой кислоты с образованием соответствующих конденсированных фурановых структур.

Описанные в литературе квантово-химические расчеты взаимодействия бромнитроакрилата с дигидрорезорцином показывают, что реакция протекает по пути первоначального образования аддукта Михаэля, с дальнейшей внутримолекулярной циклизацией, приводящей к формированию фурановых гетероциклов, что дополнительно подтверждает предполагаемый механизм [70].

Строение полученных соединений доказано методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК. Отнесения сигналов четвертичных углеродных атомов проведено на основании НМВС эксперимента (таблица 2.10–2.12).

В ИК спектрах соединений **8-14** наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний сопряжённой карбонильной группы при 1650–1664  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы поглощения карбонильной группы ароильного фрагмента проявляются в области 1731–1764  $\text{cm}^{-1}$  (таблица 2.12).

Строение полученного бензофурана **8a** дополнительно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 2.12, 2.13). Фурановое кольцо плоское, сопряжённый с ним пятиатомный фрагмент C5C4C8C9C7 также плоский. В результате 6-членный циклогексеноновый цикл имеет конформацию «софа», атом C6 отклоняется от плоскости пятиатомного фрагмента на -0.330(1) Å. Основные геометрические параметры (длины связей и валентные углы) молекулы обычные. Карбоксифенильный заместитель развёрнут из плоскости фуранового кольца, торсионные углы C2-C3-C13-O14 51.9(1) и C2-C3-C13-C15 - 124.11(9)°. Длина связи C3-C13 1.4867(13) Å свидетельствует об отсутствии сопряжения этих планарных фрагментов. При отсутствии протонодонорных групп упаковка кристалла определяется дисперсионными взаимодействиями типа C-H...O типа (рисунок 2.13).

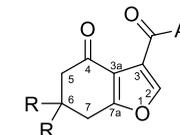
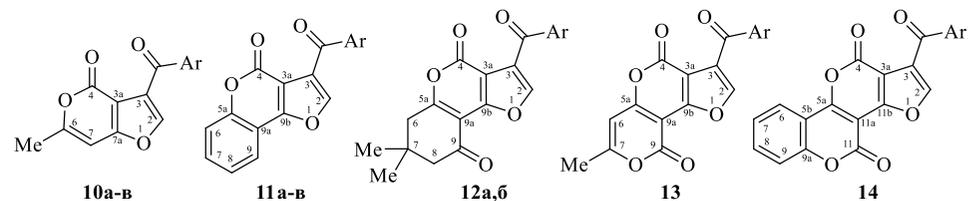


Таблица 2.10 – Спектральные характеристики соединений 8, 9

№	Ar	R	Спектр ЯМР, $\delta$ , м.д., J, Гц, CDCl <sub>3</sub>								
			<sup>1</sup> H				<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}				
			C <sup>2</sup> H	C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> (C <sup>7</sup> H <sub>2</sub> )	Ar	R	C <sup>2</sup> (C <sup>3</sup> ) [C <sup>5</sup> ]	C <sup>6</sup> (C <sup>7</sup> ) [CH <sub>3</sub> ]	C <sup>3a</sup> (C <sup>7a</sup> )	Ar	C <sup>4</sup> =O (C=O)
8a	Ph	H	7.62 c	2.52 T (2.95 T) <sup>3</sup> J 6.4	7.43 T (H <sup>m</sup> ) J 7.4 7.56 T (H <sup>p</sup> ) J 7.4 7.86 д (H <sup>o</sup> ) J 8.4	2.21 пент <sup>3</sup> J 6.4	145.39 (123.83) [38.27]	22.43 (23.61)	120.04 (168.00)	128.45 (C <sup>m</sup> ) 129.63 (C <sup>o</sup> ) 133.34 (C <sup>p</sup> ) 137.85 (C <sup>i</sup> )	192.37 (189.07)
8б	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	7.60 c	2.51 T <sup>3</sup> J 6.3 (2.94 c)	7.23 д (H <sup>m</sup> ) 7.77 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.0 2.40 c (Me)	2.21 пент <sup>3</sup> J 6.4	145.00 (123.92) [38.28]	22.44 (23.62)	120.08 (167.85)	21.81 (Me) 129.16 (C <sup>m</sup> ) 129.81 (C <sup>o</sup> ) 135.33 (C <sup>i</sup> ) 144.22 (C <sup>p</sup> )	192.39 (188.74)
9a	Ph	Me	7.66 c	2.40 c (2.81 c)	7.43 T (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.56 T (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.85 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.3	1.16 c	146.11 (123.70) [52.68]	35.33 (37.55) [28.58]	118.88 (167.20)	128.44 (C <sup>m</sup> ) 129.58 (C <sup>o</sup> ) 133.30 (C <sup>p</sup> ) 137.90 (C <sup>i</sup> )	191.90 (188.99)
9б	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	7.64 c	2.40 c (2.81 c)	7.23 д (H <sup>m</sup> ) 7.75 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.0 2.40 c (Me)	1.16 c	145.65 (123.81) [52.68]	35.31 (37.58) [28.58]	118.93 (167.02)	21.81 (Me) 129.15 (C <sup>m</sup> ) 129.75 (C <sup>o</sup> ) 135.38 (C <sup>i</sup> ) 144.16 (C <sup>p</sup> )	191.87 (188.66)
9в	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	7.61 c	2.38 c (2.79 c)	6.89 д (H <sup>m</sup> ) 7.83 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 9.0 3.84 c (MeO)	1.15 c	145.11 (123.71) [52.65]	35.29 (37.56) [28.57]	118.92 (166.95)	55.53 (MeO) 113.69 (C <sup>m</sup> ) 130.82 (C <sup>o</sup> ) 131.97 (C <sup>p</sup> ) 163.84 (C <sup>i</sup> )	191.93 (187.63)

**Таблица 2.11** – Спектральные характеристики соединений **10-14**



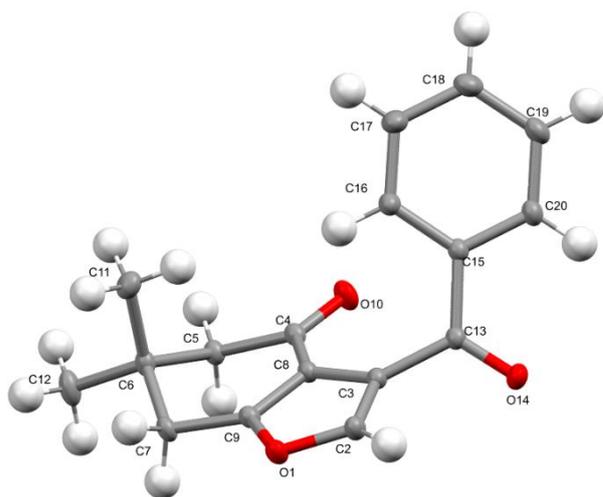
№	Ar	Спектр ЯМР, $\delta$ , м.д., J, Гц, $\text{CDCl}_3$								
		$^1\text{H}$			$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$					
		$\text{C}^2\text{H}$ ( $\text{CH}_3$ )	$\text{C}^6\text{H}$ ( $\text{C}^7\text{H}$ ) [ $\text{C}^8\text{H}$ ] [ $\text{C}^9\text{H}$ ]	Ar	$\text{C}^2$ ( $\text{C}^3$ ) [ $\text{C}^6$ ]	$\text{CH}_3$ { $\text{C}^7$ } ( $\text{C}^8$ ) [ $\text{C}^9$ ]	$\text{C}^{5a}$ ( $\text{C}^{9a}$ ) [ $\text{C}^{9b}$ ] { $\text{C}^{11}$ }	$\text{C}^{3a}$ ( $\text{C}^{7a}$ ) [ $\text{C}^{5b}$ ]	Ar	$\text{C}^4=\text{O}$ ( $\text{C}=\text{O}$ )
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>10a</b>	Ph	7.79 с (2.36 д) $^4J$ 0.6	(6.47 к) $^4J$ 0.6	7.47 т ( $\text{H}^m$ ) $^3J$ 7.6 7.61 т ( $\text{H}^p$ ) $^3J$ 7.4 7.90 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.2	146.82 (123.83) [161.87]	20.40 {95.31}	–	106.60 (163.05)	128.64 ( $\text{C}^m$ ) 129.73 ( $\text{C}^o$ ) 133.67 ( $\text{C}^p$ ) 137.48 ( $\text{C}^i$ )	157.80 (187.43)
<b>10б</b>	4-Me $\text{C}_6\text{H}_4$	7.77 с (2.36 с)	6.47 с	7.28 д ( $\text{H}^m$ ) 7.81 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.0 2.43 с (Me)	146.37 (123.96) [161.71]	20.39 {95.30}	–	106.69 (162.90)	21.85 (Me) 129.34 ( $\text{C}^m$ ) 129.92 ( $\text{C}^o$ ) 144.65 ( $\text{C}^p$ ) 134.96 ( $\text{C}^i$ )	157.81 (187.06)
<b>10в</b>	4-MeO $\text{C}_6\text{H}_4$	7.76 с (2.36 с)	6.46 с	6.94 д ( $\text{H}^m$ ) 7.90 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.8 3.88 с (MeO)	145.78 (123.94) [161.59]	20.33 {95.31}	–	106.75 (162.76)	55.59 (MeO) 113.87 ( $\text{C}^m$ ) 130.39 ( $\text{C}^i$ ) 132.19 ( $\text{C}^o$ ) 164.14 ( $\text{C}^p$ )	157.85 (185.97)
<b>11a</b>	Ph	7.96 с	7.46 д $J$ 8.6 (7.58 т $J$ 7.9) [7.39 т $J$ 7.6] {7.94 д $J$ 7.1}	7.49 т ( $\text{H}^m$ ) $J$ 7.8 7.63 т ( $\text{H}^p$ ) $J$ 7.4 7.94 д ( $\text{H}^o$ ) $J$ 8.1	147.53 (124.86) [117.50]	{131.80} (124.79) [121.31]	153.17 (112.23) [158.79]	109.02	128.70 ( $\text{C}^m$ ) 129.78 ( $\text{C}^o$ ) 133.84 ( $\text{C}^p$ ) 137.40 ( $\text{C}^i$ )	156.19 (187.36)

Продолжение таблицы 2.11

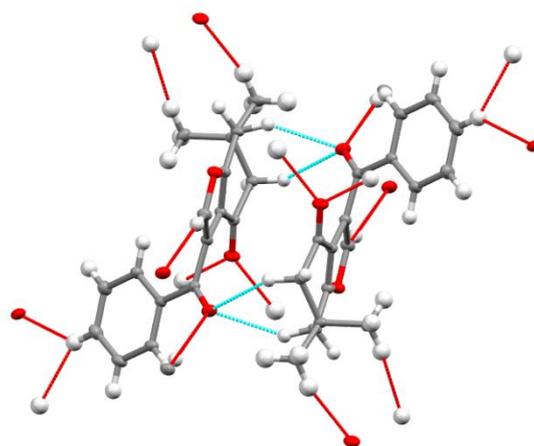
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
116	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.95 с	7.46 дд <sup>3</sup> J 1.0, <sup>2</sup> J 8.2 (7.58 дт) <sup>3</sup> J 1.5, <sup>2</sup> J 7.9 [7.39 дт <sup>3</sup> J 0.7, <sup>3</sup> J 7.5] {7.93 дд <sup>2</sup> J 1.4, <sup>3</sup> J 7.8}	7.28 д (H <sup>m</sup> ) 7.84 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.1 2.43 с (Me)	147.15 (124.98) [117.49]	{131.71} (124.75) [121.29]	153.15 (112.29) [158.65]	109.10	21.88 (Me) 129.42 (C <sup>m</sup> ) 129.96 (C <sup>o</sup> ) 144.87 (C <sup>p</sup> ) 134.90 (C <sup>i</sup> )	156.24 (186.99)
11в	4-Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8.00 с	7.50 ддд <sup>2</sup> J 8.0, <sup>3</sup> J 1.0, <sup>3</sup> J 1.0 (7.62 дт <sup>2</sup> J 8.0, <sup>3</sup> J 1.0) [7.41 дд <sup>2</sup> J 8.0, <sup>3</sup> J 1.0] {7.95 ддд} <sup>2</sup> J 8.0, <sup>3</sup> J 1.0, <sup>3</sup> J 1.0	7.69 д (H <sup>m</sup> ) 7.80 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.0	147.49 (124.82) [117.48]	{131.88} (124.51) [121.29]	153.09 (112.08) [158.79]	108.72	128.95 (C <sup>m</sup> ) 129.15 (C <sup>p</sup> ) 131.09 (C <sup>o</sup> ) 131.99 (C <sup>i</sup> )	156.09 (186.43)
12а	Ph	7.93 с (1.19 с)	2.83 с [2.52 с]	7.20 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.6 7.61 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.89 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.1	148.08 (123.29) [41.96]	28.30 {32.69} (51.42) [192.37]	172.42 (107.39) [158.70]	107.79	128.76 (C <sup>m</sup> ) 129.70 (C <sup>o</sup> ) 133.85 (C <sup>p</sup> ) 137.35 (C <sup>i</sup> )	155.39 (186.89)
126	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.92 с (1.19 с)	2.83 с [2.53 с]	7.29 д (H <sup>m</sup> ) 7.80 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.1 2.43 с (Me)	147.73 (123.40) [51.44]	28.31 {32.70} (41.98) [172.30]	192.38 (107.88) [155.45]	107.43	21.85 (Me) 129.47 (C <sup>m</sup> ) 129.88 (C <sup>o</sup> ) 144.92 (C <sup>p</sup> ) 134.84 (C <sup>i</sup> )	158.58 (186.52)
13	Ph	8.60 с (2.35 с)	6.76 с	7.54 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.69 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.0 7.88 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 7.3	149.66 (123.22) [99.60]	20.50 {166.37} [157.02]	165.35 (95.15) [154.78]	104.62	130.03 (C <sup>m</sup> ) 129.37 (C <sup>o</sup> ) 134.49 (C <sup>p</sup> ) 137.36 (C <sup>i</sup> )	157.82 (187.39)
14	Ph	8.64 с	8.06 д <sup>3</sup> J 8.0 (7.51 т <sup>3</sup> J 7.7) [7.80 т <sup>3</sup> J 7.7] {7.55 д <sup>3</sup> J 7.8}	7.55 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.7 7.70 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.5 7.91 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 7.9	149.95 (123.43) [124.14]	{126.01} (135.13) [177.72]	160.52 (153.17) (94.85) {157.78}	109.12 [113.43]	129.36 (C <sup>m</sup> ) 129.98 (C <sup>o</sup> ) 134.44 (C <sup>p</sup> ) 137.49 (C <sup>i</sup> )	155.55 (188.81)

**Таблица 2.12** – Выходы, температуры плавления и данные ИК спектров аддуктов Михаэля **8-14**

№	Выход, %	Тпл, °С	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ , KBr
			C=O
<b>8a</b>	73	77-79	1672 с 1651 ср
<b>8б</b>	75	154-157	1656 с 1672 с
<b>9a</b>	78	59-61	1630 с 1682 с
<b>9б</b>	70	102-104	1643 с 1674 с
<b>9в</b>	75	Rf 0.27 (гексан : EtOAc = 3 : 1)	1662 ср 1687 с (CHCl <sub>3</sub> )
<b>10a</b>	33	132-134	1745 с 1650 ср
<b>10б</b>	96	150-153	1733 с 1652 ср
<b>10в</b>	72	153-155	1744 с 1652 ср
<b>11a</b>	64	179-181	1743с 1650 ср
<b>11в</b>	73	257-259	1742 с 1654 ср
<b>12a</b>	91	191-193	1757 с 1677 с 1655 ср
<b>12б</b>	89	210-212	1755 с 1683 с 1660 ср
<b>13</b>	43	252-254	1764 с 1730 с 1661 ср
<b>14</b>	68	295-298	1763 с 1728 с 1664 ср

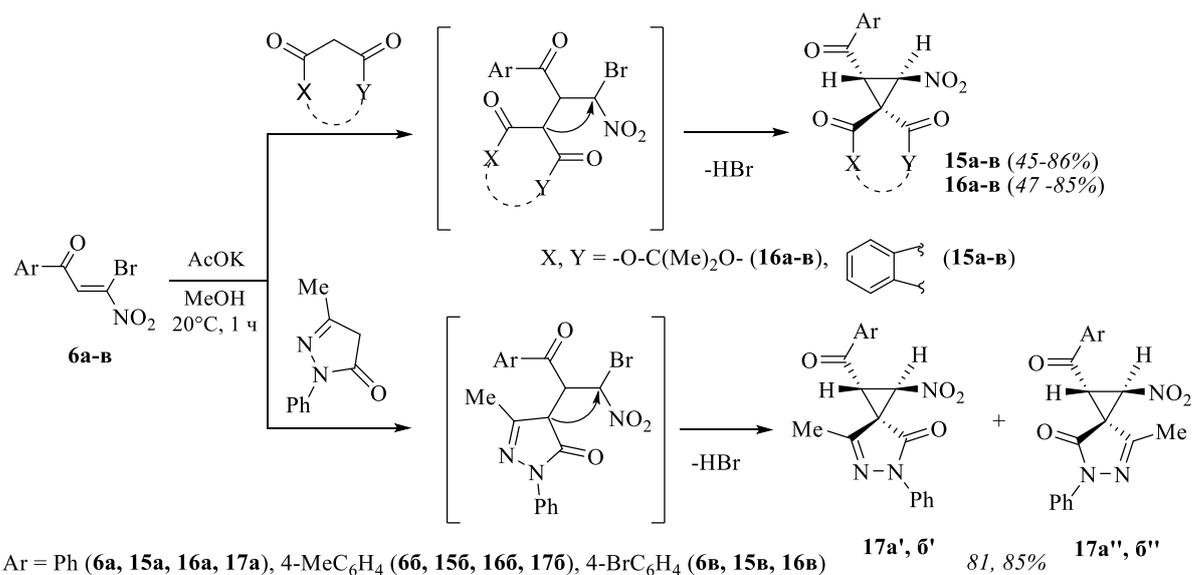


**Рисунок 2.12** – Геометрия молекулы **8a** в кристалле. Эллипсоиды анизотропных смещений дают вероятность 50%

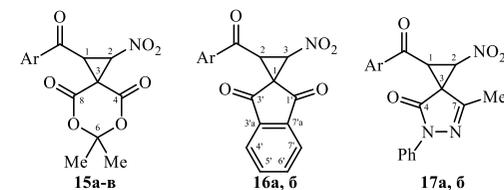


**Рисунок 2.13** – Водородные связи типа C-H...O в кристалле соединения **8a**

Взаимодействие бромнитропропенов **6a-в** с 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дином, 1*H*-инден-1,3(2*H*)-дионом и 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-оном осуществляется при комнатной температуре в присутствии избытка ацетата калия (соотношение бромнитропропенон : СН-кислота : АсОК = 1 : 1 : 1.5) и протекает иначе на стадии трансформации аддуктов, которые в данных условиях претерпевают внутримолекулярное *C*-алкилирование и приводят к образованию соответствующих ароилнитроспироциклопропанов с выходом 47-85% (схема 2.8).



**Схема 2.8** – Получение спиронитроциклопропанов **15-17**



**Таблица 2.13** – Спектральные характеристики соединений **15–17**

№	Ar	Спектр ЯМР, $\delta$ , м.д., $J$ , Гц, $\text{CDCl}_3, (\text{CD}_3\text{CN})^*$							
		$^1\text{H}$			$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$				
		$\text{C}^1\text{H}$ ( $\text{C}^2\text{H}$ ) [ $\text{C}^3\text{H}$ ]	$\text{CH}_3$ ( $\text{H}^{4'}\text{-H}^{7'}$ ) [Ph]	Ar	$\text{C}^1$ ( $\text{C}^2$ ) [ $\text{C}^3$ ]	$\text{CH}_3$ ( $\text{C}^7$ )	$\text{C}^6$ [ $\text{C}^{3'a}\text{-C}^{7'a}$ ] {Ph}	Ar	$\text{C}=\text{O}$ ( $\text{C}^4=\text{O}, \text{C}^8=\text{O}$ ) [ $\text{C}^{1'}=\text{O}, \text{C}^{3'}=\text{O}$ ]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>15a</b>	Ph	4.62 д (5.53 д) $^3J$ 7.2	1.92 с 1.94 с	7.54 т ( $\text{H}^m$ ) 7.68 т ( $\text{H}^p$ ) $^3J$ 7.3 8.04 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.7	42.73 (68.32) [35.48]	27.71 27.92	107.46	129.41 ( $\text{C}^m$ ) 135.22 ( $\text{C}^o$ ) 128.96 ( $\text{C}^p$ ) 134.45 ( $\text{C}^i$ )	185.78 (161.48, 161.74)
<b>15б</b>	4-Me $\text{C}_6\text{H}_4$	4.57 д (5.49 д) $^3J$ 7.3	1.92 с 1.95 с	7.34 д ( $\text{H}^m$ ) 7.94 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 7.8 2.45 с (Me)	42.95 (68.23) [35.28]	27.62 27.84	107.38	21.95 (Me) 130.04 ( $\text{C}^m$ ) 146.80 ( $\text{C}^o$ ) 129.03 ( $\text{C}^p$ ) 131.87 ( $\text{C}^i$ )	185.21 (161.46, 161.87)
<b>15в</b>	4-Br $\text{C}_6\text{H}_4$	4.58 д (5.50 д) $^3J$ 7.2	1.96 с 1.97 с	7.72 д ( $\text{H}^m$ ) 7.92 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.0	42.09 (68.12) [35.45]	27.64 27.85	107.53	130.83 ( $\text{C}^m$ ) 130.71 ( $\text{C}^o$ ) 132.78 ( $\text{C}^p$ ) 133.07 ( $\text{C}^i$ )	184.92 (161.48, 161.74)
<b>16a</b>	Ph	(4.62 д) [5.53 д] $^3J$ 6.4	(7.87-7.96 м) (8.07-8.09 м)	7.44 т ( $\text{H}^m$ ) $^3J$ 7.7 7.59 т ( $\text{H}^p$ ) $^3J$ 7.4 7.91 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 7.9	44.08 (39.45) [67.73]		[123.93 $\text{C}^{5',6'}$ 124.01 $\text{C}^{5',6'}$ 136.36 $\text{C}^{4',7'}$ 136.46 $\text{C}^{4',7'}$ 141.86 $\text{C}^{3'a,7'a}$ 142.00 $\text{C}^{3'a,7'a}$ ]	128.67 ( $\text{C}^o$ ) 129.21 ( $\text{C}^m$ ) 134.69 ( $\text{C}^p$ ) 135.07 ( $\text{C}^i$ )	186.24 [190.14, 190.38]

Продолжение таблицы 2.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
166	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(4.59 д) [5.52 д] <sup>3</sup> J 6.5	(7.86-7.96 м) (8.07-8.09 м)	2.37 с Me 7.22 д (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 8.0 7.79 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.2	44.10 (39.57) [67.81]		[123.91 C <sup>5',6'</sup> 123.97 C <sup>5',6'</sup> 136.31 C <sup>4',7'</sup> 136.41 C <sup>4',7'</sup> 141.86 C <sup>3'a,7'a</sup> 141.99 C <sup>3'a,7'a</sup> ]	21.85 (Me) 128.78 (C <sup>o</sup> ) 129.90 (C <sup>m</sup> ) 132.67 (C <sup>i</sup> ) 145.94 (C <sup>p</sup> )	185.75 [190.27, 190.41]
16в	4-Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(4.56 д) [5.50 д] <sup>3</sup> J 6.4	(7.88-7.97 м) (8.07-8.10 м)	7.58 д (H <sup>m</sup> ) 7.76 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.8	44.01 (39.07) [67.56]		[124.00 C <sup>5',6'</sup> 124.08 C <sup>5',6'</sup> 136.49 C <sup>4',7'</sup> 136.57 C <sup>4',7'</sup> 141.79 C <sup>3'a,7'a</sup> 141.98 C <sup>3'a,7'a</sup> ]	129.99 (C <sup>o</sup> ) 130.27 (C <sup>i</sup> ) 132.63 (C <sup>m</sup> ) 133.79 (C <sup>p</sup> )	185.44 [189.95, 190.27]
17а	Ph	1 4.52 д (5.46 д) <sup>3</sup> J 6.4  1 4.62 д (5.64 д) <sup>3</sup> J 6.4	2.00 с, 2.31 с 8.01 д <sup>3</sup> J 8.3, 7.93 д <sup>3</sup> J 7.6, 7.83 д <sup>3</sup> J 7.1, 7.73 д <sup>3</sup> J 7.6, 7.64 д <sup>3</sup> J 7.5, 7.59 – 7.53 м, 7.51 д <sup>3</sup> J 8.3, 7.42 – 7.49 м, 7.44 д <sup>3</sup> J 8.8, 7.39 – 7.33 м, 5.64 д <sup>3</sup> J 6.5	41.59, 44.43 (57.17, 65.68) [34.41, 36.21]	14.97 15.22 (149.41)		138.70, 137.61, 135.37, 134.79, 134.82 134.84, 129.44, 129.29, 129.05, 128.96, 128.89, 128.81 128.86, 128.36, 125.86, 118.77	185.36 (160.67)	
176	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> *	1 4.66 д (5.43 д) <sup>3</sup> J 6.6  1 4.92 д (6.00 д) <sup>3</sup> J 6.6	1.95 с, 2.28с 2.39 с, 2.44 с 7.82-7.93 м, 7.70 т <sup>3</sup> J 8.5 7.42 т <sup>3</sup> J 7.9, 7.29-7.38 м 7.13-7.23 м,	39.88, 44.51 (54.57, 61.13) [35.69, 38.82]	12.42 14.97 (154.21)		21.84, 23.64 (Me) 134.72, 132.89, 130.12, 129.98, 129.69, 129.06, 129.01, 128.94, 128.47, 128.45, 125.83, 124.49, 118.74	186.85 (159.87)	

Различия в реакционных маршрутах, приводящих к образованию конденсированных фурановых структур и нитроспироциклопропанов, продемонстрировано в литературе на примере взаимодействия бромнитроакрилата с метилфенилпиразолоном. Так, показано, что энергии переходных состояний при образовании циклопропанов оказываются ниже таковых для дигидрофуропиразолов [72].

Строение полученных соединений доказано методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК (таблица 2.13, 2.14). Отнесения сигналов четвертичных атомов углерода проведено на основании эксперимента ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС. Судя по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , соединения **15**, **16** образуются конфигурационно однородными, в то время как, соединение **17** представляет собой смесь двух диастереомеров (соотношение 1:1). Наблюдаемая в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **15-17** константа спин-спинового взаимодействия метиновых протонов ( $\text{C}^1\text{H}$  и  $\text{C}^2\text{H}$ ) циклопропанового кольца ( $^3J$  6.4-7.3 Гц) свидетельствует об их трансoidalном расположении (таблица 2.13), что согласуется с литературными данными для структурно близких соединений [72-74].

В ИК спектрах нитроциклопропанов **15-17** присутствуют полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп ( $1677\text{-}1690\text{ см}^{-1}$ ,  $1710\text{-}1744\text{ см}^{-1}$ ), сложноэфирной функции ( $1781\text{-}1773\text{ см}^{-1}$ ), а также нитрогруппы ( $1550\text{-}1564\text{ см}^{-1}$ ,  $1356\text{-}1397\text{ см}^{-1}$ ) (таблица 2.14).

**Таблица 2.14** – Выходы, температуры плавления и данные ИК спектров продуктов **15-17**

№	Ar	Выход, %	Тпл, °С	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ , КВт	
				$\text{C}^3=\text{O}$ , ( $\text{C}^5=\text{O}$ )	$\text{NO}_2$
1	2	3	4	5	6
<b>15a</b>	Ph	45	139-141	1773 ср 1739 с 1693с	1558с 1397 ср
<b>15б</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	137-139	1782 ср 1744 с 1690 с	1564 с 1397 сл
<b>15в</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	138-140	1781 ср 1744 с 1691 ср	1562 с 1397ср

Продолжение таблицы 2.14

1	2	3	4	5	6
<b>16a</b>	Ph	47	107-109	1710 с 1684 с	1550 с 1370 ср
<b>16б</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	84	172-174	1710 с 1677 с	1553 с 1279 ср
<b>16в</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	198-200	1710 с 1677 с	1553 с 1356 ср
<b>17a</b>	Ph	81	90-92	1715 ср (1681 ср)	1559 с 1369 ср
<b>17б</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	154-157	1712 ср (1678 ср)	1561 с 1369 ср

Таким образом, показано, что при взаимодействии исследуемых нитропропенонов с представителями циклических СН-кислот первоначальная атака С<sup>2</sup> атома нитропропеноновой системы приводит к образованию аддуктов Михаэля. Реакции бромнитропропенонов с циклическими СН-кислотами реализуют тоже направление первоначальной атаки, но идут более глубоко, приводя к образованию конденсированных фурановых и *транс*-ароилнитроспироциклопропановых структур.

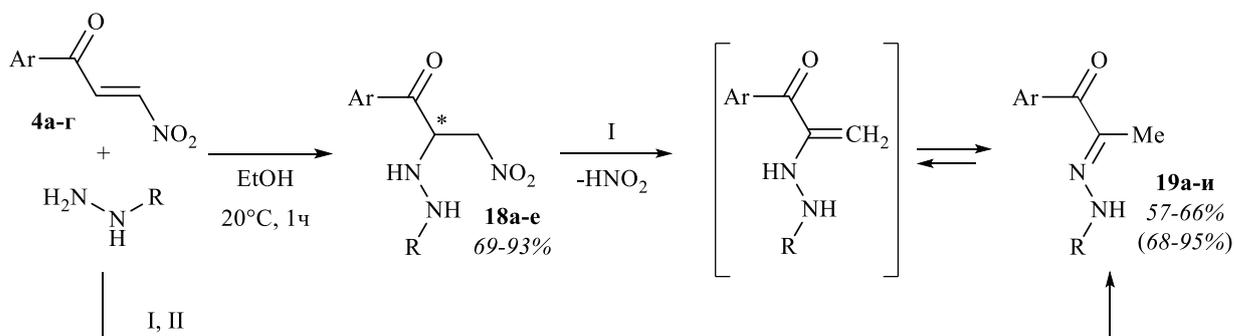
## 2.4 Взаимодействие 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов и 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов с замещенными гидразинами

### 2.4.1 1-Арил-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакциях с замещенными гидразинами

Сведения о введении арилнитропропенонов в реакции с представителями *N*-нуклеофилов представлены взаимодействием с анилином [63]. Было продемонстрировано, что характер заместителя в арильном кольце влияет на регионаправленность реакции. Так, показано, что арилнитропропеноны, содержащие электронодонорные заместители приводят к преобладанию продуктов присоединения по С<sup>2</sup> атому, в то время как электроноакцепторные приводят к преобладанию продуктов по С<sup>3</sup> атому. Данный факт связан с конкурентным действием кетонной и нитрогрупп в результате чего и наблюдается образование продуктов по разным сторонам кратной связи. Отметим, что близкие по структуре алкил-3-нитроакрилаты в реакциях с замещенными гидразинами и

семикарбазидом образуют аддукты, которые способны к отщеплению азотистой кислоты [8].

Взаимодействие нитропропенонов **4а-г** с гидразидом бензойной кислоты и фенилсемикарбазидом, протекает в растворе этанола при комнатной температуре и завершается образованием соответствующих *аза*-аддуктов Михаэля **18а-е** с выходом до 93% (схема 2.9). Дальнейшая обработка полученных соединений гидроксидом калия в водно-спиртовом растворе при комнатной температуре приводит к отщеплению азотистой кислоты с образованием 2-(3-оксо-3-арилпроп-1-ен-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбоксамидов **19а-в** и *N*'-(3-оксо-3-арилпроп-1-ен-2-ил)бензогидразидов **19г-е** с выходом до 66% (схема 2.9). Данные превращения могут быть осуществлены и однореакторным методом с выходом до 95%.



I: KOH, 20°C, 2 ч, EtOH : H<sub>2</sub>O = 2 : 1 (для **19а-е**); II: AcONa, 20°C, 1 ч, EtOH (для **19ж-и**)

Ar = Ph (**4а**, **18а**, **18г**, **19а**, **19г**, **19ж**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4б**, **18б**, **18д**, **19б**, **19д**, **19з**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4в**, **18в**, **19в**, **19и**),

4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4г**, **17е**, **18е**); R = C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**18а-в**, **19а-в**), C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**18г-е**, **19г-е**), C(O)NH<sub>2</sub> (**19ж-и**)

### Схема 2.9 – Получение аддуктов **18а-е** и гидразонов **19а-и**

Взаимодействие нитропропенонов **4а-в** с семикарбазидом, получаемым из его гидрохлорида действием избытка ацетата натрия, протекает без выделения промежуточных *аза*-аддуктов и завершается образованием семикарбазонов **19ж-и** с выходом до 88% (схема 2.9).

Строение полученных *аза*-аддуктов Михаэля **18а-е**, а также соответствующих гидразонов и семикарбазонов **19а-з** подтверждены данными спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C с использованием гетерокорреляционных экспериментов <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQC и HMBC (таблица 2.15–2.17).

В ИК спектрах аддуктов **18а-е** наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп (1622-1662 см<sup>-1</sup>, 1666-1685 см<sup>-1</sup>), нитрогруппы

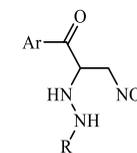
(1375-1381  $\text{cm}^{-1}$ , 1550-1559  $\text{cm}^{-1}$ ), а также NH-группы (3240-3355  $\text{cm}^{-1}$ ). В свою очередь, в полученных гидразонах **19а-е** и семикарбазолах **19ж-и**, так же наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп (1606-1656  $\text{cm}^{-1}$ , 1647-1710  $\text{cm}^{-1}$ ) и NH-группы (3107-3191  $\text{cm}^{-1}$ , 3204-3213  $\text{cm}^{-1}$ , 3366-3372  $\text{cm}^{-1}$ , 3461-3672  $\text{cm}^{-1}$ ) (таблица 2.15).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  аддуктов **18а-е** протоны СН и  $\text{CHNO}_2$  проявляются в виде квартета и дублета дублетов соответственно ( $\langle J \rangle$  5.8,  $^2J$  14.5-14.9,  $^3J$  5.2-6.9 Гц) (таблица 2.16).

**Таблица 2.15** – Выходы, температуры плавления и данные ИК спектров продуктов **18, 19**

№	Ar	R	Выход, %	Тпл, °С	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ , KBr		
					C=O	NO <sub>2</sub>	NH
<b>18а</b>	Ph	C(O)NHPh	69	154	1662 с 1685 с	1381 сл 1559 с	3240 ср 3355 ср
<b>18б</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NHPh	92	110-111	1666 с	1382 ср 1550 с	3273 ср 3342 ср
<b>18в</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NHPh	72	138-139	1676 с	1380 ср 1551 с	3298 ср 3349 ср
<b>18г</b>	Ph	C(O)Ph	92	138-139	1622 с 1670 с	1388 ср 1554 с	3281 ср
<b>18д</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	85	142-144	1665 с 1682 с	1379 сл 1554 с	3265 ср
<b>18е</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	93	118-120	1680 с 1643 с	1375 сл 1550 с	3254 ср
<b>19а</b>	Ph	C(O)NHPh	57 (68)	210-211	1652 с 1688 с	–	3372 ср
<b>19б</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NHPh	67 (95)	232-234	1643 ср 1702 с	–	3366 ср
<b>19в</b>	4-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NHPh	80 (73)	207-209	1638 ср 1700 с	–	3371 ср
<b>19г</b>	Ph	C(O)Ph	66 (86)	160-162	1653 с 1667 с	–	3191 ср
<b>19д</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	62 (80)	158-160	1641 с 1660 с	–	3107 ср 3183 ср
<b>19е</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	67 (46)	162-164	1648 с 1661 с	–	3116 сл 3184 с
<b>19ж</b>	Ph	C(O)NH <sub>2</sub>	88	179-181	1656 ср 1710 с	–	3209 ср 3461 ср
<b>19з</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>	80	200-202	1647 с 1606 с	–	3213с 3472 ср
<b>19и</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>	85	191-193	1630 сл 1710 с	–	3204 сл 3462 с

Таблица 2.16 – Спектральные характеристики *aza*-аддуктов Михаэля 18

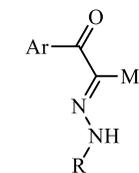


№	Ar	R	Спектр ЯМР, $\delta$ , м.д., $J$ , Гц, ДМСО- $d_6$								
			$^1\text{H}$					$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$			
			$\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{C}^2\text{H}$	Ar	R	$\text{N}^1\text{H}$ ( $\text{N}^2\text{H}$ ) [ $\text{N}^3\text{H}$ ]	$\text{C}^2$ ( $\text{C}^3$ )	Ar	R	$\text{C}^1=\text{O}$ ( $\text{C}'=\text{O}$ )
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>18a</b>	Ph	$\text{C}(\text{O})\text{NH}$ Ph	4.93 дд $^2J$ 14.7 $^3J$ 5.7 5.05 дд $^2J$ 14.7 $^3J$ 6.7	5.24 к $^3J$ 5.8	7.55 т ( $\text{H}^m$ ) $^3J$ 7.5 7.66 т ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 7.4 8.08 д ( $\text{H}^p$ ) $^3J$ 5.8	4.85-6.90 м 7.12-7.20 м	5.74 уш. с (8.16 уш.с) [7.78 уш. с]	61.34 (74.10)	129.33 ( $\text{C}^o$ ) 129.50 ( $\text{C}^m$ ) 134.40 ( $\text{C}^p$ ) 135.37 ( $\text{C}^i$ )	118.50 ( $\text{C}^o$ ) 129.09 ( $\text{C}^m$ ) 122.34 ( $\text{C}^p$ ) 139.64 ( $\text{C}^i$ )	196.18 (156.69)
<b>18б</b>	4-Me $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}(\text{O})\text{NH}$ Ph	4.91 дд $^2J$ 14.6 $^3J$ 5.7 5.04 дд $^2J$ 14.6 $^3J$ 6.7	5.21 к $^3J$ 5.7	7.34 д ( $\text{H}^m$ ) 7.97 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.1 2.36 с (Me)	6.84-6.91 м 7.12-7.18 м	5.72 уш. с (8.12 уш.с) [7.76 уш. с]	61.35 (74.16)	21.75 (Me) 130.04 ( $\text{C}^m$ ) 129.43 ( $\text{C}^o$ ) 132.92 ( $\text{C}^i$ ) 144.99 ( $\text{C}^p$ )	118.48 ( $\text{C}^o$ ) 129.06 ( $\text{C}^m$ ) 122.31 ( $\text{C}^p$ ) 139.64 ( $\text{C}^i$ )	195.72 (156.64)
<b>18в</b>	4- MeO $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}(\text{O})\text{NH}$ Ph	4.89 дд $^2J$ 14.5 $^3J$ 5.8 5.02 дд $^2J$ 14.5 $^3J$ 6.8	5.19 к $^3J$ 5.8	8.06 д ( $\text{H}^o$ ) 7.05 д ( $\text{H}^m$ ) $^3J$ 8.8 3.82 с (Me)	6.85-6.91 м 7.12-7.24 м	5.69 уш. с (8.16 уш.с) [7.74 уш. с]	61.18 (74.26)	56.20 (OMe) 114.75 ( $\text{C}^m$ ) 131.77 ( $\text{C}^o$ ) 164.24 ( $\text{C}^p$ ) 128.32 ( $\text{C}^i$ )	118.52 ( $\text{C}^o$ ) 129.06 ( $\text{C}^m$ ) 122.32 ( $\text{C}^p$ ) 139.69 ( $\text{C}^i$ )	194.41 (156.65)

Продолжение таблицы 2.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
18г	Ph	C(O)Ph	4.96 дд <sup>2</sup> J 14.6 <sup>3</sup> J 5.2 5.03 дд <sup>2</sup> J 14.6 <sup>3</sup> J 6.7	5.26 к <sup>3</sup> J 5.6	7.53 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.5 8.13 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 7.5 7.65 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.8	7.42 т (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.1 7.65 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.1 7.72 д (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4	6.01 т <sup>3</sup> J 5.0 (10.15 д) <sup>3</sup> J 5.6	61.15 (74.66)	129.46 (C <sup>o</sup> ) 129.23 (C <sup>m</sup> ) 134.20 (C <sup>p</sup> ) 135.78 (C <sup>i</sup> )	127.79 (C <sup>o</sup> ) 128.83 (C <sup>m</sup> ) 132.08 (C <sup>p</sup> ) 133.15 (C <sup>i</sup> )	196.06 (166.97)
18д	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	4.93 дд <sup>2</sup> J 14.7 <sup>3</sup> J 5.4 5.00 дд <sup>2</sup> J 14.7 <sup>3</sup> J 6.9	5.22 к <sup>3</sup> J 5.4	2.36 с (Me) 7.33 д (H <sup>m</sup> ) 8.02 д (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 8.2	7.72 д (C <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 7.8 7.42 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.5 7.50 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.3	5.96 т <sup>3</sup> J 5.3 (10.13 д) <sup>3</sup> J 4.4	61.12 (74.76)	21.77 (Me) 129.59 (C <sup>o</sup> ) 129.80 (C <sup>m</sup> ) 144.76 (C <sup>p</sup> ) 133.17 (C <sup>i</sup> )	127.79 (C <sup>o</sup> ) 128.83 (C <sup>m</sup> ) 132.07 (C <sup>p</sup> ) 133.17 (C <sup>i</sup> )	195.54 (166.90)
18е	4-Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	5.03 дд (4H) <sup>2</sup> J 14.9 <sup>3</sup> J 6.9 4.98 дд (4H) <sup>2</sup> J 15.1 <sup>3</sup> J 5.7	5.26 т <sup>3</sup> J 6.3	8.09 д <sup>3</sup> J 8.6, 8.05 с 7.84 дд <sup>2</sup> J 8.7 <sup>3</sup> J 2.3 7.75 дд <sup>2</sup> J 15.7 <sup>3</sup> J 7.8 7.62 дд <sup>2</sup> J 17.2 <sup>3</sup> J 7.9 7.53 т <sup>3</sup> J 7.4 7.45 т <sup>3</sup> J 7.3	6.09 д <sup>3</sup> J 11.0 (10.16 с)	61.06 (74.36)	128.01, 128.25, 134.73, 133.0, 127.36, 127.69, 132.69, 132.78		195.33 (166.95)	

Таблица 2.17 – Спектральные характеристики соединений **19а-и**

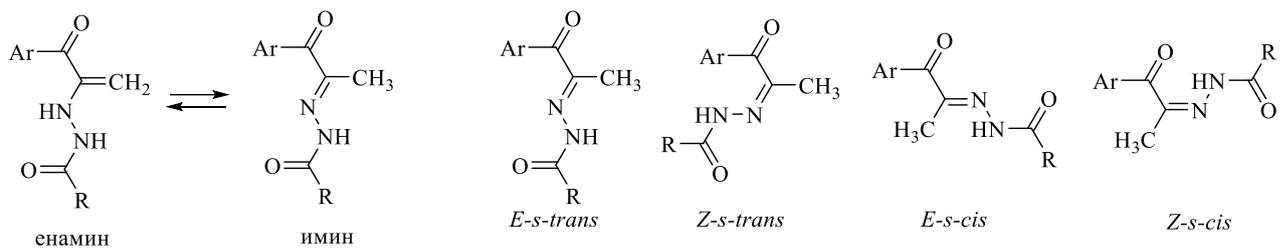


№	Ar	R	Спектр ЯМР, $\delta$ , м.д., $J$ , Гц, ДМСО- $d_6$							
			$^1\text{H}$				$^{13}\text{C}$ { $^1\text{H}$ }			
			CH <sub>3</sub>	Ar	R	N <sup>1</sup> H (N <sup>2</sup> H)	C <sup>2</sup> (C <sup>3</sup> )	Ar (CH <sub>3</sub> )	R	C <sup>1</sup> =O (C=O)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>19а</b>	Ph	C(O)NHPh	2.11 с	7.60 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.50 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.85 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 7.6	7.34 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.2 7.27 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.6 6.99 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.3	8.44 с (10.48 уш. с)	145.15 (11.85)	130.59 (C <sup>o</sup> ) 128.46 (C <sup>m</sup> ) 132.50 (C <sup>p</sup> ) 137.63 (C <sup>i</sup> )	129.49 (C <sup>m</sup> ) 119.04 (C <sup>o</sup> ) 123.42 (C <sup>p</sup> ) 138.79 (C <sup>i</sup> )	192.39 (152.53)
<b>19б</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NHPh	2.14 с	2.31 с (Me) 7.30 д (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 8.1 7.81 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.1	7.00 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.3 7.27 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.3 7.36 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 7.6	8.47 с (10.39 с)	145.37 (12.02)	21.66 (Me) 130.83 (C <sup>o</sup> ) 129.06 (C <sup>m</sup> ) 134.75 (C <sup>i</sup> ) 142.88 (C <sup>p</sup> )	129.45 (C <sup>m</sup> )' 123.39 (C <sup>p</sup> ) 119.19 (C <sup>o</sup> ) 138.87 (C <sup>i</sup> )	191.84 (152.57)
<b>19в</b>	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NHPh	2.50	3.85 с (OMe) 6.80-8.25 м		8.60 с (10.38 с)	145.50 (12.26)	55.97 (Me) 113.81 (C <sup>o</sup> ) 133.14 (C <sup>m</sup> ) 163.08 (C <sup>p</sup> ) 145.50 (C <sup>i</sup> )	129.36 (C <sup>m</sup> ) 123.25 (C <sup>p</sup> ) 119.15 (C <sup>o</sup> ) 138.88 (C <sup>i</sup> )	190.47 (152.57)
<b>19г</b>	Ph	C(O)Ph	2.23 с	7.30-8.00 м		11.23 с	61.14 (12.96)	131.01 (C <sup>o</sup> ) 129.03 (C <sup>m</sup> ) 134.20 (C <sup>p</sup> ) 137.11 (C <sup>i</sup> )	128.27 (C <sup>o</sup> ) 128.52 (C <sup>m</sup> ) 131.88 (C <sup>p</sup> ) 132.55 (C <sup>i</sup> )	192.49 (166.96)

**Продолжение таблицы 2.17**

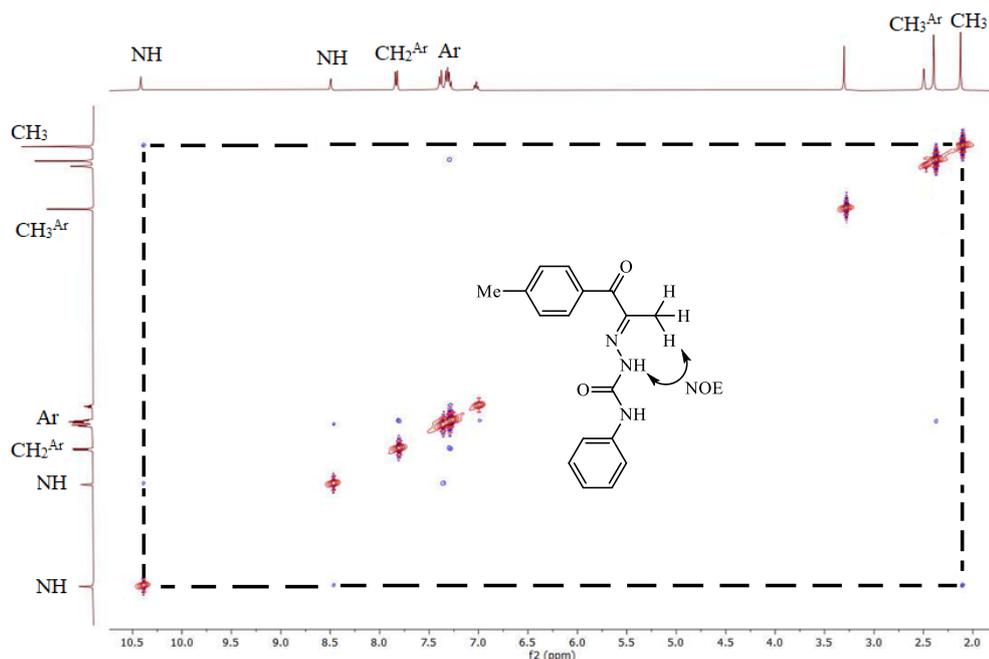
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>19д</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	2.24 с	2.37 с (Me) 7.20-7.8 м		11.15	61.18 (74.75)	128.68, 129.02, 131.20, 133.84, 133.90, (21.63)		191.93 (166.90)
<b>19е</b>	4-Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	2.54	7.25-8.20 м		11.20 с	61.06 (74.35)	129.02, 131.35, 135.84, 133.74, 127.35, 128.64, 132.69, 132.94		191.45 (166.94)
<b>19ж</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>	2.05 с	7.53 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.44 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.76 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.1	6.51 уш. с	10.13 с	144.05 (11.72)	130.41 (C <sup>o</sup> ) 132.31 (C <sup>p</sup> ) 128.41 (C <sup>m</sup> ) 137.68 (C <sup>i</sup> )	–	192.55 (156.39)
<b>19з</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>	2.04 с	2.33 с (Me) 7.24 д (H <sup>m</sup> ) 7.70 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.1	6.37 уш.с	10.18 с	144.20 (12.05)	21.63 (Me) 129.02 (C <sup>m</sup> ) 130.74 (C <sup>o</sup> ) 134.82 (C <sup>i</sup> ) 142.62 (C <sup>p</sup> )	–	192.02 (156.30)
<b>19и</b>	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>	2.02 с	3.89 с (OMe) 6.98 д (H <sup>m</sup> ) 7.83 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.8	6.23 уш.с	9.94 с	144.40 (12.17)	55.97 (OMe) 113.89 (C <sup>m</sup> ) 132.95 (C <sup>o</sup> ) 162.99 (C <sup>p</sup> ) 129.68 (C <sup>i</sup> )	–	190.77 (156.51)

Гидразоны **19а-и** способны существовать в иминной и енаминной форме, однако, судя по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  они образуются конфигурационно однородными (схема 2.10). Наблюдаемое в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  проявление сигнала протонов метильной группы в сильном поле в виде синглета в области 2.11-2.54 м.д. с интегральной интенсивностью 3, позволяет приписать данным соединениям форму ими́на. В свою очередь продукты в иминной форме дополнительно могут существовать в виде *E/Z-s-цис* и *E/Z-s-транс*-конфигурации.



**Схема 2.10** – Возможные изомеры соединений **19**

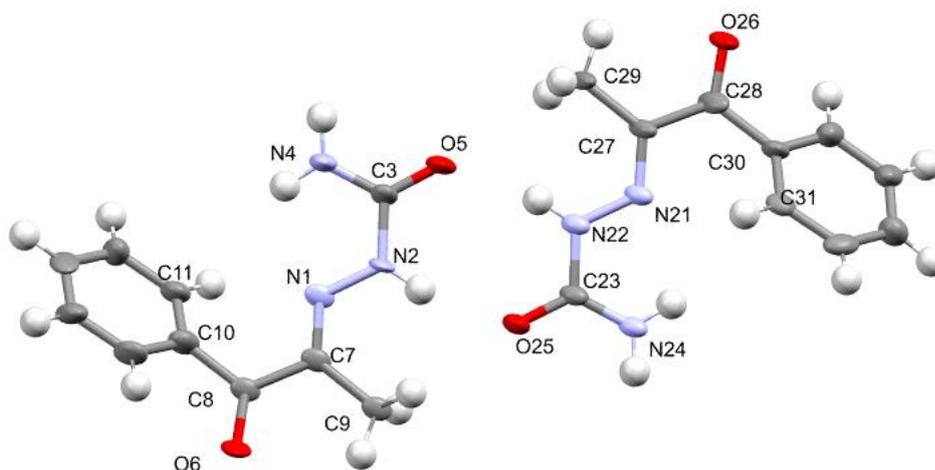
В эксперименте ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY проведенного для соединения **19б** наблюдается NOE эффект между протоном NH-группы при 10.39 м.д. и протоном метильной группы при 2.14 м.д., что свидетельствует об их близком расположении в пространстве и соответственно о *Z*-конфигурации C=N связи (рисунок 2.14).



**Рисунок 2.14** – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY 2-(3-оксо-3-(4-метилфенил)проп-1-ен-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбоксиамида **19б** в  $\text{DMSO-}d_6$

Так же стоит отметить, отсутствие кросс-пика между протонами метильной группы и арильного заместителя, что позволяет предположить *E-s-транс*-конфигурацию молекулы **19б** и всего ряда полученных соединений **19**.

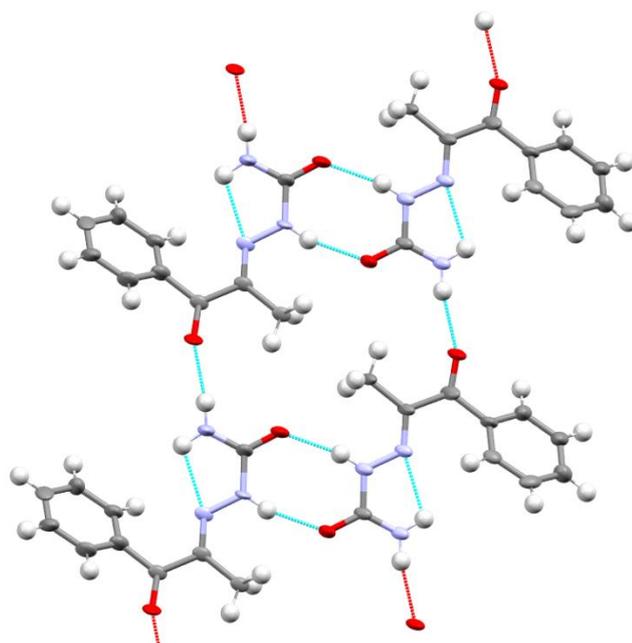
Сделанные предположения о геометрической принадлежности подтверждаются данным рентгеноструктурного анализа. В кристалле **18ж** независимую часть ячейки составляют две молекулы соединения (рисунок 2.15).



**Рисунок 2.15** – Независимая часть кристалла **19ж** содержит 2 молекулы соединения. Эллипсоиды анизотропных смещений приведены с вероятностью 50%

Основные геометрические параметры (длины связей и валентные углы) независимых молекул в пределах экспериментальных погрешностей одинаковые, но конформация молекул различается. Молекула соединения **19ж** не содержит асимметрических атомов – все атомы углерода и азота имеют  $sp^2$ -гибридизацию, но кристалл нецентросимметричный и его пространственная группа хиральная (группа Зонке). Молекула состоит из двух планарных фрагментов: N4-O5-C3-N2-N1-C7-C8-O6-C9 и фенильного заместителя C10-C15 (во второй молекуле C30-C35). Плоскость фенильного заместителя развёрнута относительно первого плоского фрагмента – торсионные углы C7-C8-C10-C11 в первой молекуле  $49(1)^\circ$ , во второй  $-38(2)^\circ$ , таким образом, вторая молекула является инвертированной относительно первой. Таким образом, независимые молекулы соединения **19ж** являются энантиомерами планарной хиральности (типа бинафтилов). При этом обе молекулы имеют *E-s-транс*-конфигурацию. Упаковка кристалла **19ж**

определяется классическими водородными связями N-H...O и N-H...N типа. Плоская трансoidalная конформация гидразоновых фрагментов молекул стабилизируется внутримолекулярной Н-связью аминогруппы с иминным атомом азота. Параметры связи N4-H4В...N1: N-H 0.88, Н...N1 2.26, N4...N1 2.62(1) Å, угол N4-H4В...N1 104°. Такая же связь реализуется и во второй молекуле: N24-H24В...N21: N-H 0.88, Н...N21 2.23, N24...N21 2.59(1) Å, угол N24-H24В...N21 104°. Независимые молекулы связаны двумя псевдоцентросимметричными Н-связями в «рацемический димер» (с учётом того, что они являются энантиомерами): N2-H2...O25, N-H 0.88, Н...O25 1.99, N2...O25 2.854(9) Å, угол N2-H2...O25 165°; N22-H22...O5, N-H 0.88, Н...O5 2.01, N22...O5 2.869(10) Å, угол N22-H22...O5 167°. Димеры молекул, в свою очередь, связаны водородными связями в бесконечные ленты вдоль оси у кристалла: N4-H4А...O6' [x, 1+y, z], N-H 0.88, Н...O6' 2.01, N4...O6' 2.88(1) Å, угол N4-H4А...O6' 168° ; N24-H24А...O26'' [x, y-1, z], N-H 0.88, Н...O26'' 2.04, N24...O26'' 2.909(9) Å, угол N24-H24А...O26'' 169° (рисунок 2.16).



**Рисунок 2.16** – Водородные связи в кристалле **4a** (показаны пунктиром)

Можно сделать заключение, что кристалл **19ж** псевдоцентросимметричный. При обработке экспериментального массива по систематическим погасаниям предлагается центросимметричная пространственная группа  $Pbca$ , но в этой группе и в других центросимметричных группах структура не расшифровывается,

а благополучно расшифровывается и уточняется в нецентросимметричной полярной (группе Зонке) P212121 с двумя независимыми молекулами в ячейке.

Таким образом, взаимодействие нитропропенонов с замещенными гидразинами приводит к образованию *аза*-аддуктов Михаэля, которые способны к отщеплению азотистой кислоты под действием основания с образованием соответствующих гидразонов. Взаимодействие с семикарбазидом протекает без выделения соответствующих *аза*-аддуктов и приводит к образованию соответствующих семикарбазонов в одну стадию. Установлена тонкая структура полученных гидразонов, которые существуют в виде *E-s-транс*-конфигурации и в кристалле в виде двух энантиомеров планарной хиральности.

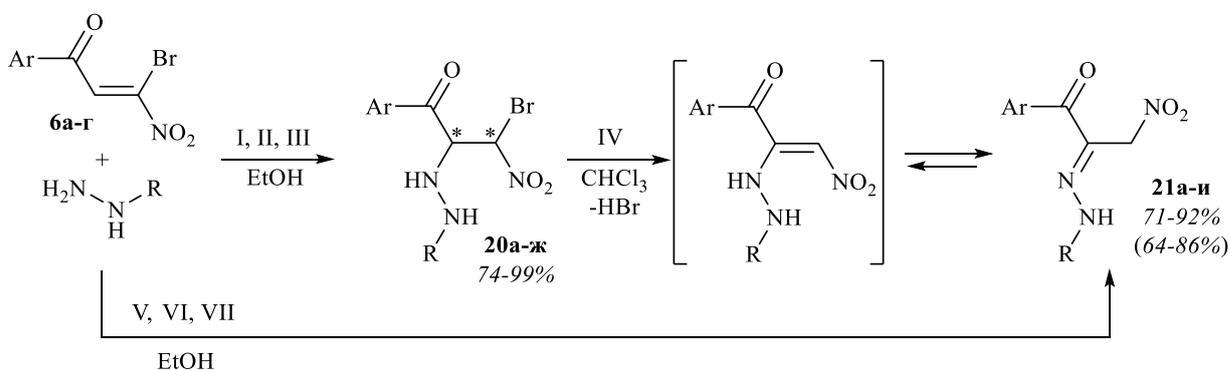
#### 2.4.2 1-Арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакции с замещенными гидразинами

Как было отмечено раньше, бромнитропропеноны в литературе представлены всего одним примером, однако близкие по структуре алкил-бромнитроакрилаты в реакциях с замещенными гидразинами образуют аддукты, которые способны к отщеплению бромоводорода [75, 76].

Взаимодействие бромнитропропенонов **6а-г** с фенилсемикарбазидом и гидразидом бензойной кислоты протекает в спирте при комнатной температуре и так же, как и в случае с нитропропенонами приводит к образованию *аза*-аддуктов Михаэля **20а-е** выделяемые в виде смеси двух диастереомеров с выходом 74-99% (схема 2.11). Дальнейшая обработка аддуктов **20а-е** триэтиламинном в хлороформе приводит к элиминированию бромоводорода с образованием соответствующих 2-(3-оксо-3-арилпроп-1-ен-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбамидов **21а-в** и *N'*-(3-оксо-3-арилпроп-1-ен-2-ил)бензогидразидов **21г-е** (схема 2.11). Замена растворителя на хлороформ связана с плохой растворимостью аддуктов в водно-спиртовом растворе, соответственно данный факт также повлиял на замену основания на триэтиламин.

Взаимодействие фенилбромнитропропенона **6а** с семикарбазидом, получаемым из его гидрохлорида действием избытка ацетата натрия, протекает

также, как и в случае с арилнитропропенонами без выделения промежуточного *аза*-аддукта Михаэля с образованием соответствующего 2-(1-фенил-1-оксопропан-2-илиден)гидразин-1-карбоксамид с выходом 86% (схема 2.11).



I: 20°C, 1ч (для **20а-г**); II: 0°C, 1ч (для **20д, е**); III: 1М NaOH, 0°C, 1ч (для **20ж**);

IV: Et<sub>3</sub>N, 20°C, 2ч (для **21а-е**); V: Δ, 1ч (для **21д**); VI: AcONa, 20°C, 1ч (для **21ж**); VII: 2М NaOH, 20°C, 1ч (для **21з, и**).

Ar = Ph (**6а, 20а, 20г, 21а, 21г, 21ж**), 4-МеС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**6б, 20б, 20д, 21б, 21д, 21з**), 4-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**6в, 20в, 20ж, 21в, 21и**), 4-BrС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**6г, 20е, 21е**); R = C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**20а-в, 21а-в**), C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**20г-е, 21г-е**), C(O)NH<sub>2</sub> (**20ж, 21ж-и**).

### Схема 2.11 – Получение аддуктов **20а-е** и гидразонов **21а-е**

Отметим, что взаимодействие бромнитропропенонов **6в, 6г** с бензоилгидразином и **6б, 6в** с семикарбазидом при комнатной температуре приводило к образованию смеси *аза*-аддуктов Михаэля **20д, е, 21з, и** продуктов их дегидробромирования **21д, е, 21з, и** (соотношение аддукт : бензоилгидразон = 1:1, аддукт : семикарбазон = 3:1). Понижение температуры, и замена основания на эквимольное количество гидроксида натрия для раскисления семикарбазид, позволило выделить промежуточные *аза*-аддукты **20д, е** и **20ж** в виде смеси двух диастереомеров с выходом до 85% и 66%. На примере соединения **6б** показано, что его кипячение с бензоилгидразином в этаноле позволяет получить соответствующий нитрозамещенный бензоилгидразон **21д** с выходом 78%, а использование двухкратного избытка щелочи в реакции соединений **20ж, з** с семикарбазидом позволило получить нитрозамещенные семикарбазоны **20з, и** с выходом до 68% одnoreакторно.

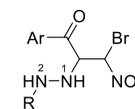
Строение полученных *аза*-аддуктов Михаэля **20а-ж**, а также соответствующих нитрозамещенных гидразонов и семикарбазонов **21а-з** подтверждены данными спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C с использованием гетерокорреляционных экспериментов <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQC и HMBC (таблица 2.18–2.20).

В ИК спектрах аддуктов **20а-е** наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп ( $1615-1647\text{ см}^{-1}$ ,  $1674-1702\text{ см}^{-1}$ ), нитрогруппы ( $1332-1372\text{ см}^{-1}$ ,  $1548-1564\text{ см}^{-1}$ ), а также NH-группы ( $3250-3292\text{ см}^{-1}$ ). В свою очередь, в полученных гидразонах **21а-ж**, наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп ( $1644-1697\text{ см}^{-1}$ ,  $1672-1702\text{ см}^{-1}$ ,  $1647-1656\text{ см}^{-1}$ ,  $1710-1715\text{ см}^{-1}$ ) и NH-группы ( $3011-3250\text{ см}^{-1}$ ,  $3220-3372\text{ см}^{-1}$ ,  $3204-3213\text{ см}^{-1}$ ,  $3349-3472\text{ см}^{-1}$ ) (таблица 2.18).

**Таблица 2.18** – Выходы, температуры плавления и данные ИК спектров продуктов **20, 21**

№	Ar	R	Выход, %	Тпл, °С	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ , KBr		
					C=O	NO <sub>2</sub>	NH
<b>20а</b> (1:1.15)	Ph	C(O)NHPh	74	128-130	1664 с 1687 с	1336 сл 1548 с	3250 ср 3361 ср
<b>20б</b> (1:1.7)	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NHPh	93	152-153	1664 с 1679 с	1336 сл 1548 с	3251 ср 3358 ср
<b>20в</b> (1:1.1)	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NHPh	73	157-159	1647 с 1702 с	1372 сл 1550 с	3200 ср 3328 ср
<b>20г</b>	Ph	C(O)Ph	99	115-117	1624 с 1676 с	1336 ср 1564 с	3292 ср 3315 ср
<b>20д</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	72	94-95	1625 с 1668 с	1359 ср 1565 с	3321 ср
<b>20е</b>	4-Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	85	146-148	1635 с 1676 с	1353 сл 1570 с	3282 ср 3232 ср
<b>20ж</b>	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>	66%	177-178	1664 с 1691 с	1310 сл 1563 с	3296 ср 3469 ср
<b>21а</b>	Ph	C(O)NHPh	75	100-103	1664 с 1687 с	1371 сл 1538 с	3250 ср 3361 ср
<b>21б</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NHPh	92	162	1654 ср 1710 с	1370 сл 1540 с	3213 ср 3372 ср
<b>21в</b>	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NHPh	80	154-157	1697 ср 1702с	1372 сл 1550 с	3200 ср 3328 ср
<b>21г</b>	Ph	C(O)Ph	71	162-164	1599 ср 1672	1370 сл 1537 с	3182 ср 3220 ср
<b>21д</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	78	169-170	1644 ср 1681 с	1368 сл 1547 с	3220 ср 3271 ср
<b>21е</b>	4-Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	64	135-138	1650 ср 1681 с	1368 ср 1546 с	3011 ср 3271 ср
<b>21ж</b>	Ph	C(O)NH <sub>2</sub>	86	111-114	1656 с 1715 с	3209 с 3349 с	1321 1577
<b>21з</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>	68	173-174	1647 с 1710 с	3213 3472	1317 1580
<b>21и</b>	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>	64	163-165	1647 с 1715 с	3204 с 3353 с	1333 1579

Таблица 2.19 – Спектральные характеристики соединений 19а-е

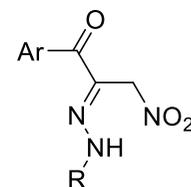


№	Ar	R	Со от ноше ние	Спектр ЯМР, $\delta$ , м.д., J, Гц, ДМСО- $d_6$								
				$^1\text{H}$					$^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]			
				$\text{C}^2\text{H}$	$\text{C}^3\text{H}$	Ar ( $\text{CH}_3$ )	R	$\text{N}^1\text{H}$ ( $\text{N}^2\text{H}$ ) { $\text{N}^3\text{H}$ }	$\text{C}^3$ ( $\text{C}^2$ )	Ar	R	$\text{C}^1=\text{O}$ ( $\text{C}'=\text{O}$ )
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
20а	Ph	C(O)NH Ph	1	5.5 дд $^3J$ 7.78 $^2J$ 3.71	6.97 д $^3J$ 7.78	8.05-8.13 м 7.67 д $^3J$ 7.7	6.82-6.91 м 7.03-7.27 м	6.06 уш. с (8.32 уш. с) {7.75 уш. с}	80.22 (67.09)	118.37, 122.43, 129.06, 129.47, 134.66, 134.94, 139.34, 139.82		195.25 (156.72)
			1.15	5.34 дд $^3J$ 8.7 $^2J$ 4.88	6.60 д $^3J$ 8.7	7.56 т $^3J$ 7.4		5.98 уш. с (7.92 уш. с) {7.75 уш. с}		78.09 (66.73)	118.50, 122.32, 129.20, 129.43, 134.60, 136.14, 139.82	
20б	4-Me $\text{C}_6\text{H}_4$	C(O)NH Ph	1	5.29 дд $^3J$ 8.7 $^2J$ 4.9	6.55 д $^3J$ 8.7	7.35 д ( $\text{H}^m$ ) $^3J$ 8.2 7.99 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.2 2.35 с (Me)	6.83-6.91 м 7.03 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 7.7 7.12 т $^3J$ 7.7	5.92 уш. с (8.27 уш. с) {7.71 уш. с}	78.14 (66.66)	21.77 (Me) 129.56 ( $\text{C}^o$ ) 130.18 ( $\text{C}^m$ ) 145.30 ( $\text{C}^p$ ) 132.23 ( $\text{C}^i$ )	118.33 ( $\text{C}^o$ ) 129.02 ( $\text{C}^m$ ) 122.38 ( $\text{C}^p$ ) 139.33 ( $\text{C}^i$ )	193.94 (156.24)
			1.7	5.45 дд $^3J$ 7.8 $^2J$ 3.6	6.94 д $^3J$ 7.8	7.36 д ( $\text{H}^m$ ) $^3J$ 8.2 7.96 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.2 2.37 с (Me)	7.32 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.1 7.17 т $^3J$ 7.7	6.0 уш. с 7.86 уш. с {7.71 уш. с}		80.23 (67.09)	130.02 ( $\text{C}^o$ ) 145.69 ( $\text{C}^p$ ) 133.67 ( $\text{C}^i$ )	
20в	4- MeO $\text{C}_6\text{H}_4$	C(O)NH Ph	1	5.48 д $^3J$ 8.0	6.98 д $^3J$ 8.0	6.85-6.95 м 7.05-7.30 м 8.05-8.15 м 3.87 (Me) 3.85 (Me)		6.05 уш. с (8.33 уш. с) {7.78 уш. с}	80.23 (66.83)	56.19 (Me) 114.84 ( $\text{C}^o$ ) 131.92 ( $\text{C}^m$ ) 164.55 ( $\text{C}^p$ ) 139.75 ( $\text{C}^i$ )	118.38 ( $\text{C}^o$ ) 128.96 ( $\text{C}^m$ ) 122.31 ( $\text{C}^p$ ) 139.75 ( $\text{C}^i$ )	193.41 (156.55)
			1.1	5.32 д $^3J$ 8.8	6.59 д $^3J$ 8.8			5.97 уш. с 7.93 уш. с {7.78 уш. с}		78.13 (66.35)	56.19 (Me) 114.66 ( $\text{C}^o$ ) 164.40 ( $\text{C}^p$ ) 139.28	

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
20г	Ph	C(O)Ph		5.39 дд <sup>3</sup> J 9.5, <sup>2</sup> J 3.7	6.54 д <sup>3</sup> J 9.5	7.34-7.43 м 7.45-7.56 м 8.02-8.20 м 7.60-7.68 м		6.33 уш. с (10.22)	77.22 (65.92)	127.70, 127.79, 128.78, 129.33, 132.09, 132.95, 133.00, 134.48, 134.62, 135.16, 136.41		194.56 (167.22)	
				5.47 д <sup>3</sup> J 7.5	6.95 д <sup>3</sup> J 7.5			6.38 уш. с (10.05 уш. с)	80.76 (66.47)			195.53 (166.51)	
20д	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph		5.39 д <sup>3</sup> J 9.6	6.55 д <sup>3</sup> J 9.5	7.38 с 7.25-8.10 м		(10.09 с)	77.22 (65.75)	127.62, 127.71, 128.70, 129.40, 129.83, 132.86, 132.01, 133.85, 145.07, 21.70		193.99 (166.98)	
				5.47 д <sup>3</sup> J 7.1	6.99 д <sup>3</sup> J 8.8			(10.26 с)	80.88 (66.35)				
20е	4-Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph		5.39 д <sup>3</sup> J 9.6	6.56 д <sup>3</sup> J 9.6	8.04 д <sup>3</sup> J 8.7 7.78 д <sup>3</sup> J 8.5 7.52 т <sup>3</sup> J 7.3 7.67 д <sup>3</sup> J 8.1		6.38 уш. с (10.27 уш. с)	76.89 (65.94)	127.70, 128.66, 128.75, 131.24, 132.08, 132.34, 132.81, 135.36		193.71 (167.36)	
				5.46 д <sup>3</sup> J 8.0	6.95 д <sup>3</sup> J 8.0			(10.08 уш. с)					
20ж	4- MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>		2	5.18 д <sup>3</sup> J 9.1	6.91 с <sup>3</sup> J 7.8	8.08 д <sup>3</sup> J 9.2 7.09 д <sup>3</sup> J 8.5 3.87 с (OMe)	-	7.29 с (5.40-5.99 м)	80.52 (67.04)	114.66 131.91 128.75	-	193.45 (164.39)
					1	5.30 с <sup>3</sup> J 7.8			6.46 с <sup>3</sup> J 8.98	7.46 с (5.40-5.99 м)	77.92 (66.55)	114.57 131.82 127.52	-

Таблица 2.20 – Спектральные характеристики соединений **21a-e**



№	Ar	R	Спектр ЯМР, $\delta$ , м.д., $J$ , Гц, ДМСО- $d_6$							
			$^1\text{H}$				$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$			
			$\text{C}^3\text{H}$	Ar	R	$\text{N}^1\text{H}$ ( $\text{N}^2\text{H}$ )	$\text{C}^3$ ( $\text{C}^2$ )	Ar	R	$\text{C}^1=\text{O}$ ( $\text{C}'=\text{O}$ )
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>21a</b>	Ph	C(O)NHPh	5.78 c	7.94 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.2 7.65 т ( $\text{H}^p$ ) $^3J$ 7.4 7.51 т ( $\text{H}^m$ ) $^3J$ 7.5	7.37 д ( $\text{H}^o$ ) 7.29 т ( $\text{H}^m$ ) 7.03 т ( $\text{H}^p$ ) $^3J$ 7.3	8.50 c (11.50 c)	134.74 (68.15)	130.73 ( $\text{C}^o$ ) 128.72 ( $\text{C}^m$ ) 133.23 ( $\text{C}^p$ ) 136.44 ( $\text{C}^i$ )	119.61 ( $\text{C}^o$ ) 129.45 ( $\text{C}^m$ ) 123.90 ( $\text{C}^p$ ) 138.35 ( $\text{C}^i$ )	190.87 (152.16)
<b>21б</b>	4-Me $\text{C}_6\text{H}_4$	C(O)NHPh	5.76 c	7.34 д ( $\text{H}^m$ ) $^3J$ 8.1 7.88 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.1 2.39 c	7.03 т ( $\text{H}^p$ ) $^3J$ 7.3 7.29 т ( $\text{H}^m$ ) $^3J$ 7.6 7.39 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 7.6	8.57 c (11.44 c)	134.92 (68.28)	21.73 (Me) 130.97 ( $\text{C}^o$ ) 129.30 ( $\text{C}^m$ ) 133.66 ( $\text{C}^i$ ) 143.72 ( $\text{C}^n$ )	129.44 ( $\text{C}^m$ ) 123.88 ( $\text{C}^p$ ) 119.75 ( $\text{C}^o$ ) 138.43 ( $\text{C}^i$ )	190.27 (152.22)
<b>21в</b>	4-MeO $\text{C}_6\text{H}_4$	C(O)NHPh	5.79 c	7.09 д ( $\text{H}^m$ ) 8.05 д ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 8.0	7.06 т ( $\text{H}^o$ ) $^3J$ 7.3 7.32 т ( $\text{H}^m$ ) $^3J$ 7.6 7.46 д ( $\text{H}^p$ ) $^3J$ 8.1	8.77 c (11.44 c)	135.04 (68.48)	56.05 (Me) 114.04 ( $\text{C}^m$ ) 133.31 ( $\text{C}^o$ ) 153.55 ( $\text{C}^p$ ) 128.53 ( $\text{C}^i$ )	129.44 ( $\text{C}^m$ ) 123.76 ( $\text{C}^p$ ) 119.67 ( $\text{C}^o$ ) 133.06 ( $\text{C}^i$ )	188.86 (152.19)

Продолжение таблицы 2.20

1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11
21г	Ph	C(O)Ph	6	5.94 с	7.40-8.15 м		12.07 уш. с	135.73 (68.60)	133.42, 133.01, 131.08, 129.60, 129.25, 128.82, 128.60, 128.20		190.74 (165.46)
			1	6.94 с			11.19 уш. с.				
21д	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	6	5.95 с	7.73-8.18 м	7.20-7.73 м	12.03 уш. с.	140.21 (68.78)	144.00, 133.01, 130.17, 129.26, 131.29, 131.33, 128.84, 128.19, 21.73 (Me)		190.15 (165.43)
			1	6.94 м			11.13 уш. с. (10.71 уш. с.)				
21е	4-Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)Ph	8	5.93 с	7.40-8.20 м		12.22 уш. с.	134.79 (68.45)	134.79, 132.97, 131.69, 129.22, 128.84, 128.19, 127.58		189.89 (166.00)
			1	6.97 с			11.21 уш.с (10.80 уш. с)				
21ж	Ph	C(O)NH <sub>2</sub>		5.73 с	7.51 т (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.5 7.61 т (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 7.4 7.84 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.1	–	11.14 с	133.88 (68.14)	128.73 (C <sup>m</sup> ) 130.52 (C <sup>o</sup> ) 136.47 (C <sup>i</sup> ) 133.03 (C <sup>p</sup> )	–	191.08 (155.79)

Продолжение таблицы 2.20

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>21з</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>	5.82 с	2.38 с (Me) 7.32 д (H <sup>m</sup> ) 7.81 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.0	–	11.46 с	133.65 (68.51)	21.63 (Me) 129.21 (C <sup>m</sup> ) 130.78 (C <sup>o</sup> ) 143.36 (C <sup>p</sup> ) 134.11 (C <sup>i</sup> )	–	190.42 (155.44)
<b>21и</b>	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(O)NH <sub>2</sub>	5.81 с	3.84 с (Me) 7.04 д (H <sup>m</sup> ) 7.96 д (H <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> J 8.0	–	11.44 с	134.33 (68.75)	55.99 (Me) 114.03 (C <sup>m</sup> ) 133.16 (C <sup>o</sup> ) 163.32 (C <sup>p</sup> ) 128.64 (C <sup>i</sup> )	–	188.99 (155.45)

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  аддуктов **20а-ж** наблюдается удвоение сигналов всех структурных фрагментов, что указывает на их существование в растворе ДМСО- $d_6$  в виде смеси диастереомеров в соотношении, примерно, 1:1.

Полученные гидразоны и семикарбазоны **21а-ж** способны к енамин-иминной таутомерии, кроме того они способны существовать в виде *E*-, *Z*-изомеров и *s-цис*, *s-транс* конформеров.

В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР гидразонов **21а-в** и семикарбазонов **21ж-и** в растворе ДМСО- $d_6$  наблюдается один набор сигналов, что указывает на их стереооднородность. Однако в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР бензоилгидразонов **21г-е** в растворе ДМСО- $d_6$  наблюдаются два набора сигналов, указывающих на их существование в двух изомерных формах **а** и **б** (соотношение  $a:b = 1:6, 1:10$ ), а именно, в форме нитроенамина **а** и имиона **б** (схема 2.12).

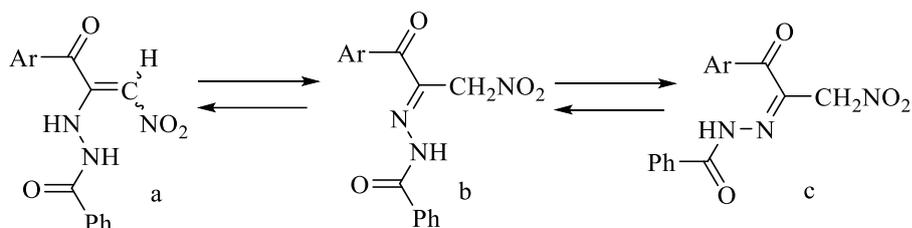
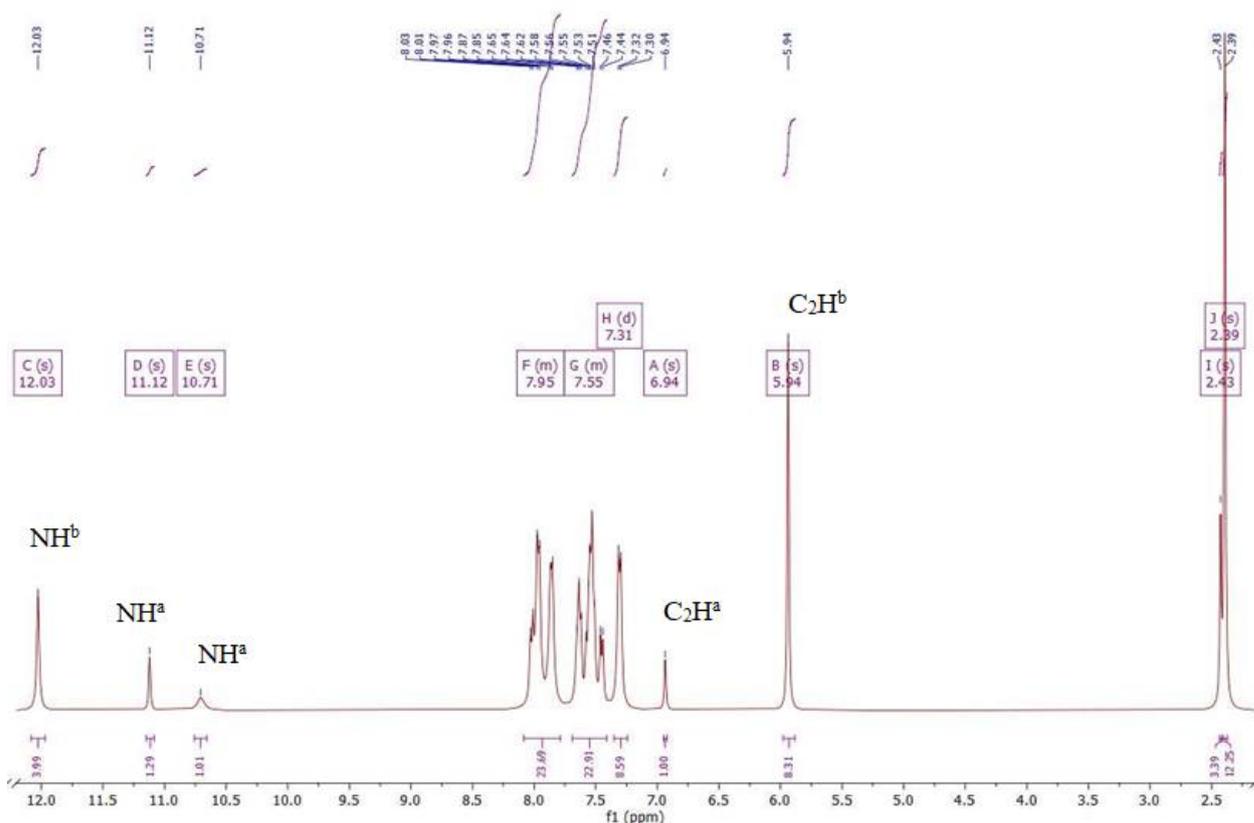


Схема 2.12 – Изомеры соединений **21д-е**

На это указывают появление двух уширенных синглетов, относящихся к протонам аминогруппы при 11.12 и 10.71 м.д., а также наличие синглета олефинового протона при 6.94 м.д., относящегося к изомеру **а**, в то время как уширенный синглет протона аминогруппы при 12.03 м.д. и синглет метиленовых протонов при 5.94 м.д. относятся к сигналам изомера **б** (рисунок 2.17).

Таким образом, на основе литературных данных [72] и экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что дегидробромирование первоначально образованных *аза*-аддуктов Михаэля **20а-е** приводит к образованию продуктов в форме енамина, которые затем переходят в более энергетически выгодную иминную таутомерную форму. Этот факт подтверждается почти полным исчезновением сигналов протонов аминогруппы енаминной формы при 10.70, 11.00 м.д., а также сигнала олефинового протона при 6.90 м.д. при нагревании образца соединения **20а** в растворе ДМСО- $d_6$  до 70°C.

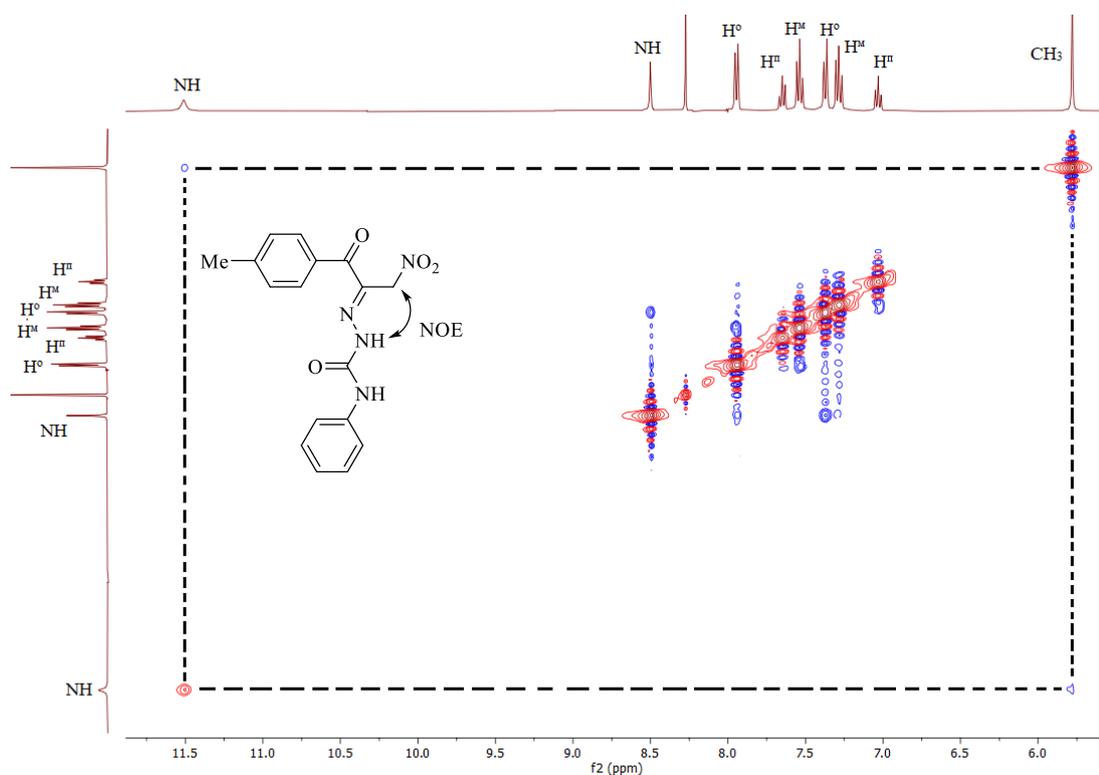


**Рисунок 2.17** – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $N$ -[3-нитро-1-оксо-1-(4-метилфенил)пропан-2-илиден]бензогидразида **21д** в  $\text{DMSO-}d_6$

Результаты эксперимента ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY проведенного для соединения **21а**, показывают наличие NOE эффекта между NH протоном при 11.50 м.д. и протоном  $\text{C}^3\text{H}$  при 5.78 м.д., что свидетельствует о их близком расположении в пространстве и, соответственно, о *Z*-конфигурации  $\text{C}=\text{N}$  связи (рисунок 2.18). Отсутствие кросс-пика между протонами метильной группой и протонами арильного заместителя позволяют предположить *E-s-транс* конфигурацию молекулы **21а** и всего ряда полученных соединений **21**.

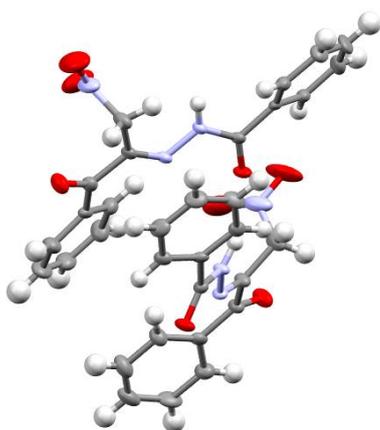
Сделанные предположения о геометрической принадлежности надежно подтверждаются данными рентгено структурного анализа. Молекулярная структура соединения **21б** существенно отличается от молекул **19а**, но кристаллическая структура этих соединений чем-то похожая. Соединение **21б** также кристаллизуется в нецентросимметричной полярной (группе Зонке)  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  с двумя независимыми молекулами в ячейке (рисунок 2.19).

Основные геометрические параметры независимых молекул (длины связей и валентные углы) в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы.

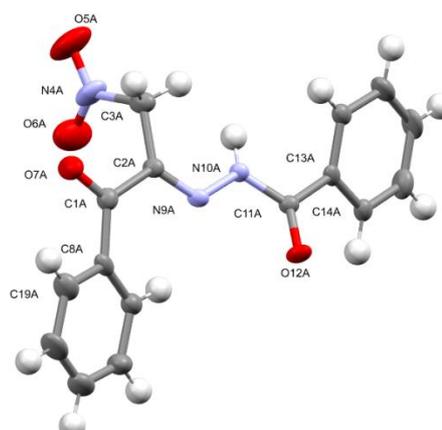


**Рисунок 2.18** – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  2-(3-нитро-1-оксо-1-(4-метилфенил)пропан-2-илиден)-*N*-фенилгидразинкарбоксиамида **21a** в ДМСО- $d_6$

Гидразоновый фрагмент молекул **21b** имеет *E-s-trans*-конфигурацию, как и молекул **19a** (рисунок 2.20). Как и в кристалле **19a**, в кристалле **21b** независимые молекулы являются энантиомерами молекул с планарной хиральностью. Торсионные углы в ациклической части молекул близки по абсолютной величине и противоположны по знакам (таблица 2.21).



**Рисунок 2.19** – Независимая часть кристалла **21b** содержит 2 молекулы. Эллипсоиды анизотропных смещений приведены с вероятностью 50%

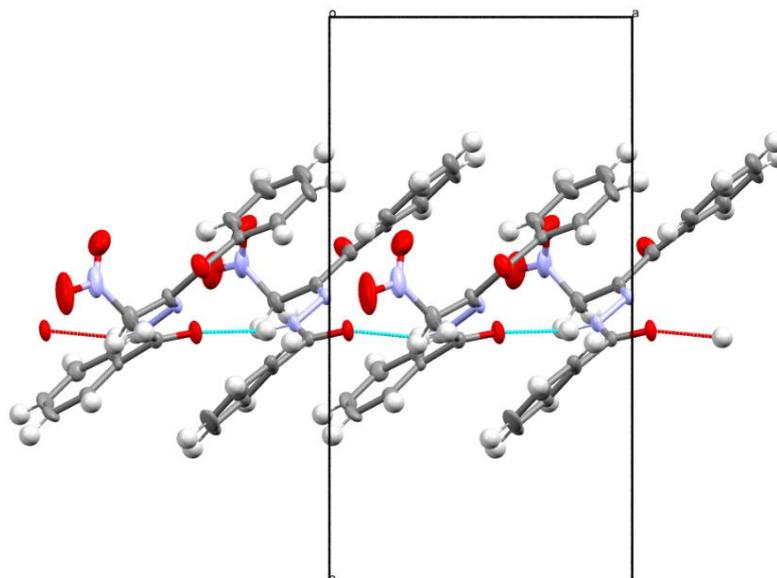


**Рисунок 2.20** – Геометрия независимой молекулы А соединения **21b** в кристалле. Эллипсоиды анизотропных смещений приведены с вероятностью 50%

**Таблица 2.21** – Избранные торсионные углы в молекулах соединения **216**

Угол	$\tau$ /град	
	Молекула А	Молекула В
C20N9N10C11	172.7(3)	-173.2(4)
O7C1C2N9	169.1(4)	-164.9(4)
O7C1C3C3	-7.9(6)	8.5(5)
O7C1C8C23	160.3(4)	-152.0(4)
N9N10C11O12	-1.7(5)	5.9(5)
N10C11C13C14	-144.6(4)	144.0(4)
C1C2C3N4	-72.1(4)	72.9(4)

Независимые молекулы в кристалле **216** связаны водородными связями N-H...O типа в бесконечные цепочки вдоль оси x кристалла (рисунок 2.21).



**Рисунок 2.21** – Геометрия независимой молекулы А соединения **216** в кристалле, и схема нумерации атомов в молекулах. Эллипсоиды анизотропных смещений приведены с вероятностью 50%

Таким образом, взаимодействие нитро- и бромнитропропенонов с замещенными гидразинами приводит к образованию *аза*-аддуктов Михаэля, способных к отщеплению азотистой кислоты или  $\text{HBr}$  под действием основания с образованием соответствующих гидразонов или семикарбазонов. Показано, что реакция *n*-метил-, *n*-бром- и *n*-метоксипроизводных бромнитропропенонов с гидразидом бензойной кислоты или семикарбазидом при комнатной температуре протекает с образованием смеси *аза*-аддукта и продукта дегидробромирования.

Установлена тонкая структура полученных гидразонов и семикарбазонов, которые существуют в виде *E-s-транс* конфигурации и в кристалле существуют в виде энантимеров планарной хиральности.

## 2.5 Взаимодействие 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов и 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов с бинуклеофильными реагентами

### 2.5.1 1-Арил-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакциях с ароматическими *N,N*-, *N,O*-бинуклеофильными реагентами

Анализ литературных данных показал, что взаимодействие арилнитропропенонов с бинуклеофильными реагентами ранее не изучалось. Однако, близкие по структуре алкил-3-нитроакрилаты вводились в реакции с *N,N*-, *N,O*- и *N,S*-бинуклеофилами с образованием соответствующих хиноксалиновых, бензотиазиновых и бензоксазиновых структур [77, 78].

Взаимодействие нитропропенона **4a** с избытком *o*-фенилендиамина (соотношение нитропропенон : *o*-фенилендиамин = 1 : 1.5) протекало в этилацетате при комнатной температуре и приводило к образованию соответствующего фенилхиноксалина **22a** с выходом 53% (схема 2.13). Вместе с тем, реакция нитропропенона **4a** с 1,2-диамино-4,5-дихлорбензолом в тех же условиях приводит к образованию смеси 6,7-дихлор-2-метил-3-фенилхиноксалина **X** и 6,7-дихлор-3-фенилхинолина **22б**, зафиксированных спектрально (схема 2.13).

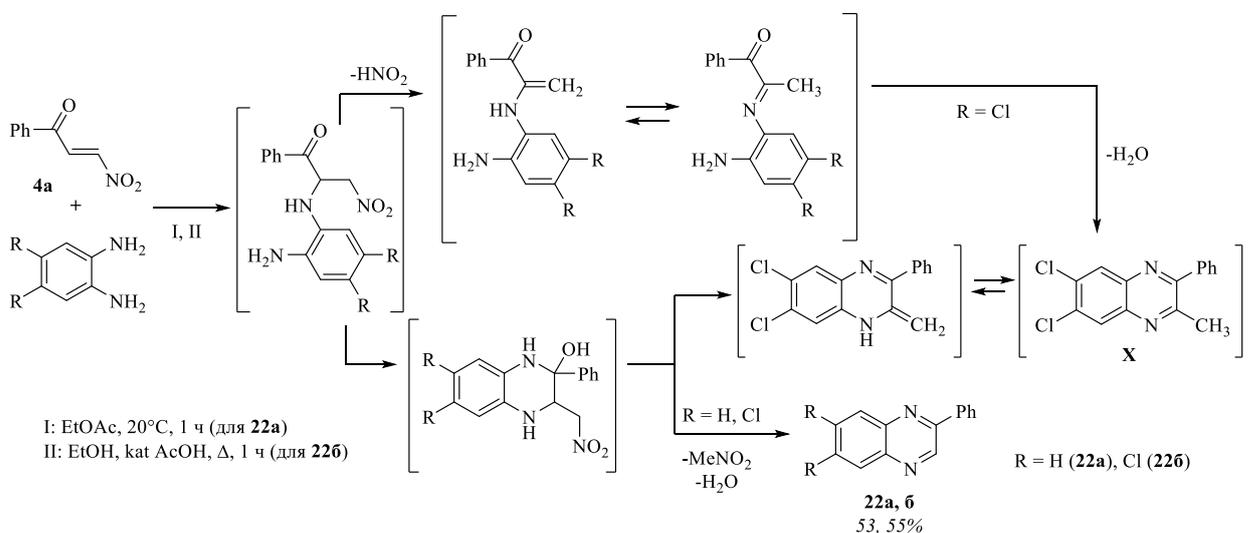
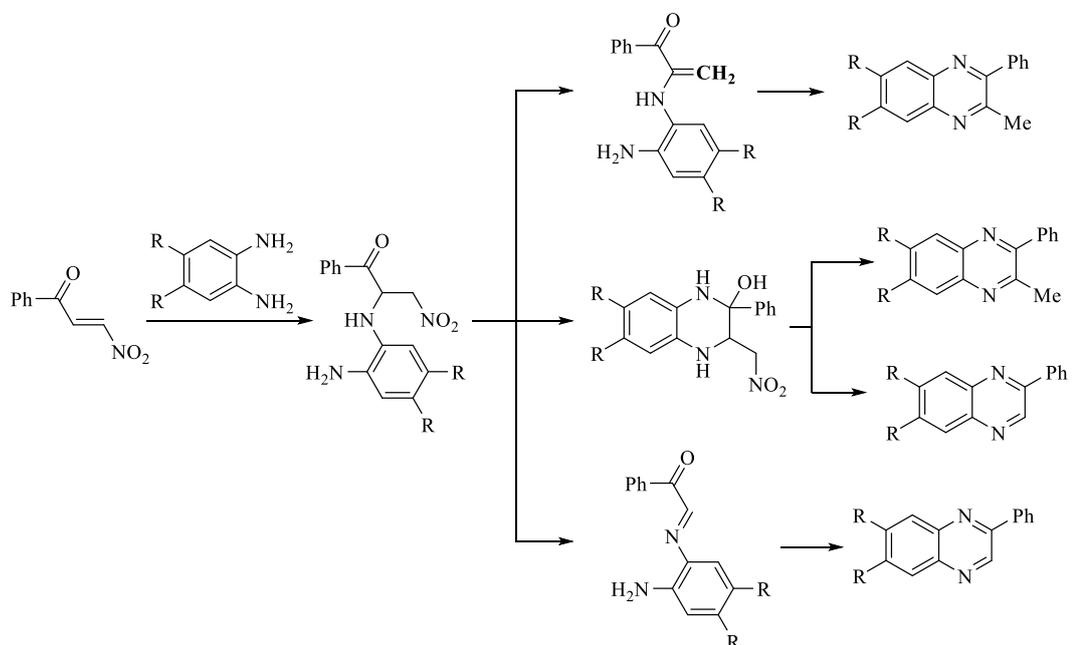


Схема 2.13 – Схема синтеза соединения **22**

Варьирование условий реакции, а именно кипячение реагентов в этаноле с добавлением каталитических количеств уксусной кислоты, позволило получить индивидуальный 6,7-дихлор-3-фенилхиноксалин **226** выходом 55%.

Реакция протекает по пути первоначального образования *аза*-аддукта Михаэля, который в дальнейшем трансформируется по нескольким возможным путям (схема 2.14). Первый путь включает в себя отщепление азотистой кислоты от аддукта и замыкание цикла при участии ароматического фрагмента, в результате чего происходит образование 2-метил-3-фенилхиноксалина. Второй путь предполагает замыкание цикла с последующим отщеплением нитрометана или азотистой кислоты. Отметим, что на примере реакции нитроакрилата с *о*-фенилендиамином показана возможность образования нитрометилдигидрохиноксалин-2(1*H*)-онов, которые при кипячении претерпевали отщепление нитрометана [77, 78]. Еще один путь включает в себя отщепление молекулы нитрометана от образовавшегося аддукта и последующее замыкание цикла. Образующееся при этом промежуточное основание Шиффа скорее всего существовало бы в виде *E* изомера и препятствовало замыканию цикла.

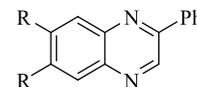


**Схема 2.14** – Маршрут реакции нитропропенонов с бинуклеофилами

Исходя из этого, образование хиноксалина протекает по второму маршруту, в то время как образование смеси продуктов, вероятно, связано с протеканием реакции параллельно по первому маршруту (схема 2.13).

Строение полученных хиноксалинов **22** охарактеризовано методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдаются сигналы олефинового протона в области 9.31-9.33 м.д, а также сигналы протонов хиноксалинового кольца в области 8.12-8.21 и 8.22-8.26 м.д. (таблица 2.22).

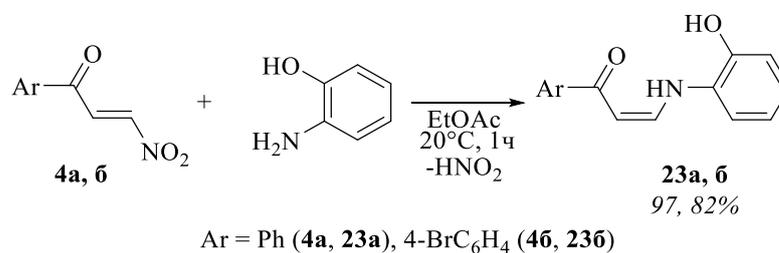
**Таблица 2.22** – Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики соединений **22**



R = H, Cl

№	R	Т. пл., °C	Спектр ЯМР, $\delta$ , м.д., J, Гц, $\text{CDCl}_3$						ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ ,
			$^1\text{H}$			$^{13}\text{C}$ { $^1\text{H}$ }			
			$\text{C}^3\text{H}$	$\text{C}^5\text{H}$ $\text{C}^8\text{H}$ ( $\text{C}^6\text{H}$ ) ( $\text{C}^7\text{H}$ )	Ph	$\text{C}^2\text{H}$ $\text{C}^3\text{H}$ $\text{C}^{4a}\text{H}$ $\text{C}^{8a}\text{H}$	$\text{C}^5\text{H}$ $\text{C}^8\text{H}$ ( $\text{C}^6\text{H}$ ) ( $\text{C}^7\text{H}$ )	Ph	C=N
<b>22a</b>	H	108-110	9.33	8.12-8.21 м	7.73-7.81 м 7.52-7.59 м	151.97 143.46 142.41 141.69	127.66, 129.22, 129.26, 129.65 129.73, 130.29, 130.369,	1539с	
<b>22б</b>	Cl	159-160	9.31	8.26 с 8.22 с	8.16-8.19 м 7.54-7.59 м	152.68 144.32 141.17 140.36	130.83 130.26 (134.99) (134.07)	127.64, 129.34, 129.86, 136.06	1545 с

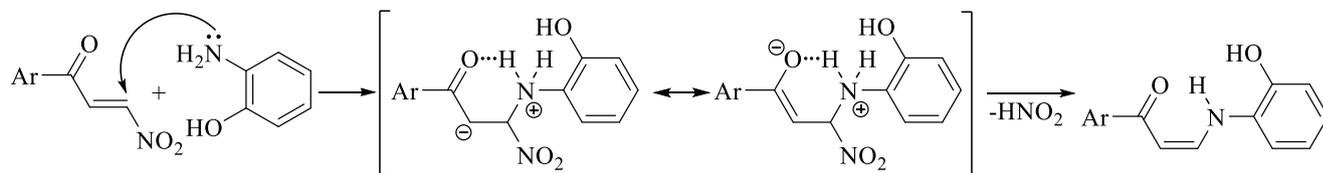
Взаимодействие 1-фенил-3-нитропроп-2-ен-1-она **4a** и 1-(4-бромфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **4б** с *o*-аминофенолом в этилацетате при комнатной температуре протекает иначе, с первоначальной атакой по  $\text{C}^3$  атому и приводит к образованию соответствующих продуктов винильного замещения – 1-фенил-3-((2-гидроксифенил)амино)проп-2-ен-1-онов **23a, б** с выходом 82-97% (схема 2.15).



### Схема 2.15 – Получение продукта винильного замещения **23**

Вероятно, данная реакция протекает по механизму нуклеофильного винильного замещения ( $\text{S}_\text{N}\text{Vin}$ ), характерному для низкоосновных нуклеофилов, например ароматических аминов, что продемонстрировано в работах Z. Rappoport

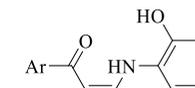
[79] и Б.А.Шаиняна [80]. Первоначальная атака  $C^3$  атома нитропропенона протекает с образованием промежуточного биполярного иона, который может стабилизироваться внутримолекулярной водородной связью между аминогруппой и кетонным кислородом. Дальнейшее отщепление нитрит аниона и протона приводит к образованию конечного продукта винильного замещения (схема 2.16).



**Схема 2.16** – Маршрут реакции винильного замещения

Строение полученных продуктов **23а, б** охарактеризовано методами ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и ИК спектроскопии, а также подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (таблица 2.23). В ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы ( $1643-1629\text{ см}^{-1}$ ), аминогруппы ( $3229\text{ см}^{-1}$ ), а также ОН группы ( $3467-3310\text{ см}^{-1}$ ). В спектрах ЯМР  $^1H$  енаминонов **23а, б** наблюдаются сигналы протонов  $C^2H$  в виде дублета при 6.09 м.д. и  $C^3H$  в виде дублета дублетов в области 7.90-7.96 м.д., а также уширенные сигналы протонов аминогруппы при 12.11 м.д и ОН группы в области 10.12-10.21 м.д.

Таблица 2.23 – Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики соединений **23а, б**



№	Т. пл., °С	Спектр ЯМР, δ, м.д., J, Гц, CDCl <sub>3</sub>								ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup> ,			
		<sup>1</sup> H					<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}			C=O	NH	OH	
		NH (OH)	C <sup>2</sup> H	C <sup>3</sup> H	Ar	Ph	C <sup>3</sup> (C <sup>3</sup> )	C=O	Ar				Ph
<b>23а</b>	205- 207	12.11 д <sup>3</sup> J 12.92 (10.12 с)	6.09 д <sup>3</sup> J 7.76		6.77-6.88 м 6.88-6.89 м 7.35-7.45 м 7.45-7.49 м 7.90-7.92 м		145.20 (93.56)	189.48	127.59 129.06 132.03 139.46	114.33 115.93 130.37 124.04 146.30	1629	3229	3467
<b>23б</b>	245	12.11 д <sup>3</sup> J 12.9 (10.21 с)	6.09 д <sup>3</sup> J 7.7	7.96 дд <sup>3</sup> J 13.1 <sup>2</sup> J 7.9	7.89 д (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 8.6 Гц 7.69 д (H <sup>p</sup> ) <sup>3</sup> J 8.6 Гц	6.90-6.78 м 6.94-6.90 м 7.44 д <sup>3</sup> J 8.0 Гц	145.64 (93.56)	188.05	128.48 129.63 132.02 138.40	120.31 124.21 130.37 125.82 146.29	1643	3310	

2.5.2 1-Арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакциях с ароматическими *N,N*-, *N,O*-бинуклеофильными реагентами

Известно, что близкие по структуре объектам исследования – алкил-3-бром-3-нитроакрилаты в реакциях с представителями как ароматических, так и алифатических бинуклеофильных реагентов приводят к образованию 1,4-бензодиазинонов, 1,4-бензоксазинонов, пиперазинов и морфолинонов [81, 82].

Введение бромнитропропенона **6a** в реакцию с избытком *o*-фенилендиамина или 1,2-диамино-4,5-дихлорбензолом (соотношение бромнитропропенон : *o*-фенилендиамин = 1 : 2) при кипячении в безводном бензоле завершается образованием соответствующего фенилхиноксалина **22a** или 4,5-дихлорфенилхиноксалина **22б** с выходом 41, 98%, соответственно (схема 2.17). Маршрут реакции предполагает первоначальное образование аддукта Михаэля, дальнейшее превращение которого идет по пути замыкания цикла за счет бензоильного фрагмента и последующего отщепления воды и бромнитрометана.

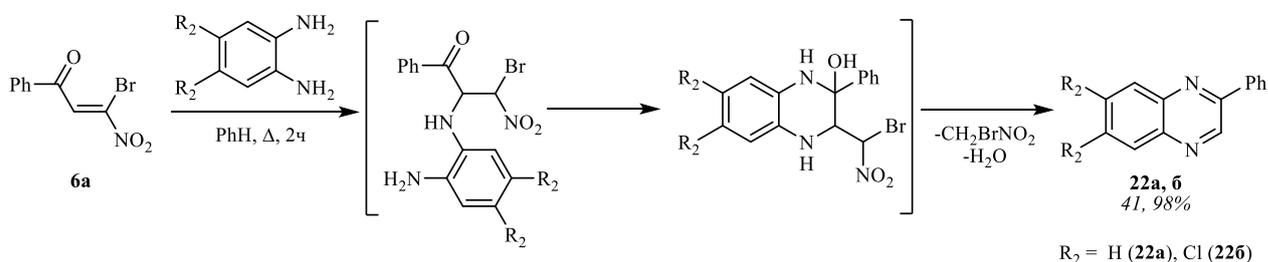
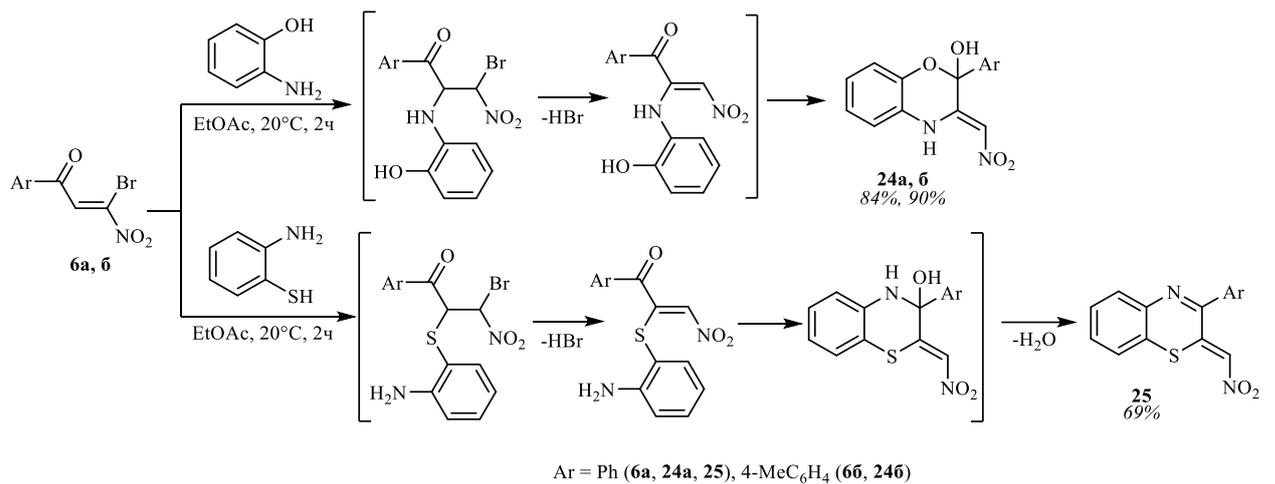


Схема 2.17 – Получение хиноксалинов **22**

В свою очередь, взаимодействие с *o*-аминофенолом и *o*-аминотиофенолом в этилацетате приводит к образованию соответствующих нитрометиленбензооксазинолов **24a, б** и нитрометиленбензотиазина **25** с выходом 84-90% и 69%, соответственно (схема 2.18). Реакция протекает по пути образования аддукта Михаэля с дальнейшим отщеплением бромоводорода и замыканием цикла за счет бензоильного фрагмента.



**Схема 2.18** – Получение гетероциклов **24**, **25**

Строение полученных гетероциклов **24**, **25** охарактеризовано методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК.

В ИК спектрах продуктов **24**, **25** наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний нитрогруппы ( $1439\text{-}1456\text{ см}^{-1}$ ), аминогруппы ( $3189\text{-}3250\text{ см}^{-1}$ ), а также ОН-группы ( $3316\text{-}3370\text{ см}^{-1}$ ) (таблица 2.24). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных гетероциклов наблюдаются сигналы олефинового протона в области  $6.11\text{-}7.42$  м.д., уширенный синглет аминогруппы в области  $11.23\text{-}11.57$  м.д., а также ОН-группы в области  $8.50\text{-}5.83$  м.д. (таблица 2.24).

Таблица 2.24 – Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики соединений **24**, **25**



№	Ar	X	Т. пл., °С	Спектр ЯМР, δ, м.д., J, Гц, CDCl <sub>3</sub>								ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup> ,		
				<sup>1</sup> H				<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}				NO <sub>2</sub>	NH	OH
				NH (OH)	CHNO <sub>2</sub>	Ar (Me)	C <sup>5</sup> H C <sup>6</sup> H C <sup>7</sup> H C <sup>8</sup> H	C <sup>3</sup> C <sup>2</sup>	CHNO <sub>2</sub>	C <sup>4a</sup> C <sup>8a</sup>	Ar, C <sup>5</sup> H, C <sup>6</sup> H, C <sup>7</sup> H, C <sup>8</sup> H			
<b>24a</b>	Ph	OH	143-145	11.57 с (8.50 с)	6.11 с	7.04 м 7.42-7.43 м 7.56-7.57 м		148.06 96.58	111.44	143.36 138.78	118.14 118.58 123.34 125.77 125.85 127.36 128.95 130.18	1439 с 1500 с	3189 сл	3316 сл
<b>24б</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OH	167-168	11.23 с (5.83 с)	6.32 с	2.39 (Me) 7.5 д <sup>3</sup> J 8.3 7.30-7.23 м 7.14-7.02 м		147.64 96.41	111.64	142.96 140.83	134.83 129.12 126.76 125.40 125.21 123.25 117.96 117.36	1456 с 1595 с	3250 сл	3370 сл
<b>25</b>	Ph	SH	136-138	-	7.42 с	7.52-7.58 м 7.65-7.68 м 7.75-7.78 м 7.84-7.87 м		139.50 154.00	133.50	138.60 138.79	126.59 129.15 129.32 129.85 130.59 130.83 132.14	1443 сл 1528 ср	3056 сл	3435с р

2.5.3 1-Арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакциях  
с алифатическими *N,N*-, *N,O*-бинуклеофильными реагентами

Нами исследовано взаимодействие бромнитропропенонов **6a**, **6** в реакциях с этилендиамином и аминоэтанолом. Взаимодействие протекает в этилацетате при комнатной температуре с избытком нуклеофила (соотношение бромнитропропенон : бинуклеофил = 1 : 2) по тому же маршруту, как и в случае ароматических бинуклеофилов, приводя к образованию 6-(нитрометил)-5-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиразина **26** или 3-(нитрометил)-2-фенилморфолин-2-ола **27** с выходом до 89 и 90%, соответственно (схема 2.19).

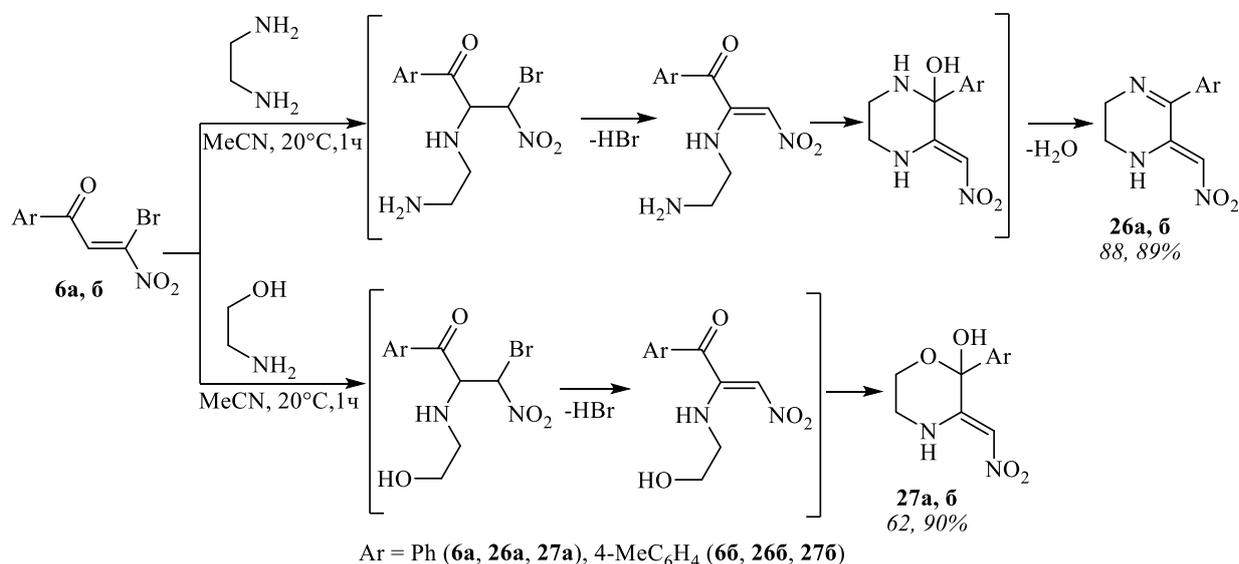
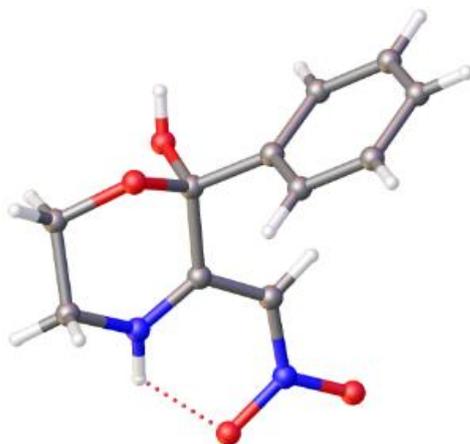


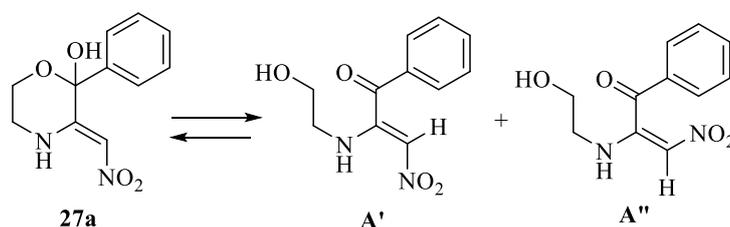
Схема 2.19 – Получение гетероциклов **26**, **27**

Строение полученных гетероциклов **26a**, **6** и **27a**, **6** охарактеризовано методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и ИК, а также подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Судя по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, эти соединения выделяются конфигурационно однородными, а наблюдаемые сигналы протонов =CHNO<sub>2</sub> (δ<sub>H</sub> 6.17-6.20 м.д.) и аминогруппы (δ<sub>H</sub> 10.30-10.40 м.д.) свидетельствуют об их существовании в нитроенаминной форме, что подтверждено данными РСА и согласуется с литературными аналогиями (рисунок 2.22, таблица 2.25) [82].



**Рисунок 2.22** – Геометрия соединения **27a** в кристалле

Вместе с тем, выдержка (2 часа) соединения **27a** в растворе  $\text{CD}_3\text{CN}$  приводила к образованию смеси морфолинола **27a** и, вероятно, промежуточных нитроенаминов **A'** и **A''** (соотношение **27a** : **A'** и **A''** = 1 : 0.5 : 2 по данным спектра ЯМР  $^1\text{H}$ ), в то время как соединение **27b** при растворении сразу давало аналогичную картину смеси веществ (схема 2.20).



**Схема 2.20** – Продукты превращения соединения **27a** в растворе  $\text{CD}_3\text{CN}$

Об этом свидетельствует появление в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  двух синглетов протонов  $=\text{CHNO}_2$  группы в области 6.5-6.8 м.д., а также уширенного сигнала аминогруппы при 9.6 м.д.

Таким образом, при взаимодействии исследуемых нитро- и бромнитропропенонов с представителями алифатических и ароматических бинуклеофилов первоначально образующиеся  $\text{C}^2$ -аддукты трансформируются в шестичленные гетероциклические структуры ряда хиноксалина, бензотиазина, пиперазина и морфолина. Однако реакция нитропропенонов с *o*-аминофенолами протекает с образованием продуктов нуклеофильного винильного замещения.

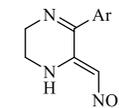


Таблица 2.25 – Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики соединений **26**, **27**

№	Ar	Т. пл., °С	Спектр ЯМР, δ, м.д., J, Гц, CD <sub>3</sub> CN							ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup> ,	
			<sup>1</sup> H				<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}			NO <sub>2</sub>	NH
			NH (OH)	C <sup>2</sup> H C <sup>3</sup> H	CHNO <sub>2</sub>	Ph	C <sup>2</sup> C <sup>3</sup>	CHNO <sub>2</sub> C <sup>6</sup> C <sup>5</sup>	Ph		
<b>26a</b>	Ph	85-87	9.79 уш. с	3.38 дд <sup>2</sup> J 7.08, <sup>3</sup> J 5.79, <sup>3</sup> J 3.94 3.90 т <sup>3</sup> J 6.26	6.31 с	7.40-7.44 м (H <sup>m</sup> ) 7.46-7.50 м (H <sup>p</sup> ) 7.53-7.55 м (H <sup>o</sup> )	35.78 47.73	113.03 142.27 161.57	136.32 (C <sup>i</sup> ) 128.57 (C <sup>m</sup> ) 130.31 (C <sup>p</sup> ) 128.33 (C <sup>o</sup> )	1585 с 1362 ср	3294 ср
<b>266</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	130-133	10.20 с	3.33 т <sup>3</sup> J 6.34 3.85 т <sup>3</sup> J 6.31	6.19 с	2.32 д (Me) 7.24 д (H <sup>m</sup> ) <sup>3</sup> J 7.98 7.45 (H <sup>o</sup> )	36.38 47.85 21.46	112.45 142.26 161.52	140.54 (C <sup>i</sup> ) 129.31 (C <sup>m</sup> ) 133.67 (C <sup>p</sup> ) 128.95 (C <sup>o</sup> )	1582 с 1362 ср	3284 ср
<b>27a</b>	Ph	78-80	10.35 уш. с (5.29 уш. с)	3.49-3.54 м 3.66-3.70 м 3.97-4.01 м 4.25-4.32 м	6.18 с	7.37-7.39 м 7.50-7.61 м	40.08 58.74	111.04 158.81 189.19	126.06 128.43 129.32 130.11	1226 сл 1258 сл 1318 сл 1360 сл	3328 ср
<b>276</b>	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	108-110	10.40 уш. с (5.50 уш. с)	3.48-3.52 м 3.74 д <sup>3</sup> J 3.9 3.98 д <sup>3</sup> J 4.2 4.26 д <sup>3</sup> J 3.4	6.20 с	7.22 д <sup>3</sup> J 7.9 7.45 д <sup>3</sup> J 8.3	40.06 58.00	110.08 153.46 183.24	(20.98) (Me) 129.69 129.93 130.22 147.41	1224 сл 1259 сл 1324 сл 1363 сл	3309

## 2.6 Прогнозирование *in silico* биологически активных свойств с помощью программы PASS

Прогнозирование *in silico* возможной биологической активности полученных соединений осуществлялось в программе PASS на основе анализа взаимосвязей «структура–активность». В результате показано, что представители синтезированных веществ проявляют ряд общих активностей и имеют отдельные индивидуальные свойства. Так соединения **9а, 10а, 11а, 14, 17а, 21г, 21ж, 23а, 25** имеют соотношение показателей  $P_a/P_i$  в диапазоне 0.607-0.789/0.084-0.04 для субстрата CYP2J, 0.634-0.755/0.078-0.038 для ингибитора тестостерон 17 $\beta$ -дегидрогеназы (NADP+), 0.652-0.870/0.086-0.011 для ингибитора убихинол-цитохром-*c*-редуктазы, 0.698-0.872/0.064-0.014 для ингибитора аспульвинон диметилаллилтрансферазы, 0.649-0.721/0.027-0.016 для ингибитора фактора комплемента D (таблица 2.26). Отметим, что высокие показатели  $P_i$  (>0,8) продемонстрировали: представители синтезированных фуранов **10в, 14**, в качестве ингибиторов экспрессии HIF1A, альдегидоксидазы; представители циклопропанов **16а, 17а** в качестве усилителя экспрессии HMGCS2, ингибиторов сахаропепсина, химозина, акроцилиндропсина; представители гидразонов **18г, 19г** в качестве ингибиторов этаноламинооксидазы, тауриндегидрогеназы, изопенициллин-*N*-эпимеразы, агониста целостности мембраны (таблица 2.27).

**Таблица 2.26 – Индивидуальные активности синтезированных соединений**

Активность	Фураны			Циклопропаны			Гидразоны			Гетероциклы		
	№	P <sub>a</sub>	P <sub>i</sub>	№	P <sub>a</sub>	P <sub>i</sub>	№	P <sub>a</sub>	P <sub>i</sub>	№	P <sub>a</sub>	P <sub>i</sub>
CYP2J substrate	<b>11a</b>	0.789	0.004	<b>17a</b>	0.664	0.063	<b>21г</b>	0.607	0.084	<b>23a</b>	0.661	0.064
Testosterone 17beta- dehydrogenase (NADP+) inhibitor	<b>9a</b>	0.670	0.065	<b>17a</b>	0.755	0.038	<b>21г</b>	0.708	0.052	<b>23a</b>	0.634	0.078
Ubiquinol- cytochrome-c reductase inhibitor	<b>10a</b>	0.672	0.079	<b>17a</b>	0.870	0.011	<b>21ж</b>	0.652	0.086	<b>23a</b>	0.807	0.030
Aspulvinone dimethylallyltransf erase inhibitor	<b>10в</b>	0.872	0.014	<b>17a</b>	0.704	0.062	<b>21г</b>	0.698	0.064	<b>23a</b>	0.754	0.047
Complement factor D inhibitor	<b>14</b>	0.701	0.018	–	–	–	<b>21ж</b>	0.649	0.027	<b>25</b>	0.721	0.016

**Таблица 2.27 – Общий список активностей синтезированных соединений**

<b>Тип структуры</b>	<b>№</b>	<b>Активность</b>	<b>P<sub>a</sub></b>	<b>P<sub>i</sub></b>
Фураны	<b>10в</b>	Aspulinone dimethylallyltransferase inhibitor	0.872	0.014
	<b>14</b>	CYP2A11 substrate	0.850	0.003
	<b>14</b>	HIF1A expression inhibitor	0.842	0.009
	<b>14</b>	Aldehyde oxidase inhibitor	0.841	0,007
Циклопропаны	<b>16а</b>	HMGCS2 expression enhancer	0.756	0.007
	<b>17а</b>	Saccharopepsin inhibitor	0.755	0.038
	<b>17а</b>	Chymosin inhibitor	0.727	0.037
	<b>17а</b>	Acrocylindropepsin inhibitor	0.727	0.037
Гидразоны	<b>18г</b>	Ethanolamine oxidase inhibitor	0.923	0.001
	<b>18г</b>	Taurine dehydrogenase inhibitor	0.911	0.003
	<b>18г</b>	Isopenicillin-N epimerase inhibitor	0.864	0.002
	<b>19г</b>	Membrane integrity agonist	0.840	0.027
Гетероциклы	<b>25</b>	Glycosylphosphatidylinositol phospholipase D inhibitor	0.876	0.004
	<b>25</b>	Taurine dehydrogenase inhibitor	0.836	0.008
	<b>23а</b>	Membrane integrity agonist	0.821	0.031
	<b>25</b>	Arylacetonitrilase inhibitor	0.812	0.009

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Условия физико-химических исследований

Физико-химические исследования проведены в ЦКП при факультете химии «Физико-химические методы исследования нитросоединений, координационных, биологически-активных веществ и наноструктурированных веществ» РГПУ им. А. И. Герцена

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}-^1\text{H}$  NOESY (время смешения 1, 1.5, 2 с),  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HMQC и  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HMBC, а также  $^1\text{H}-^{15}\text{N}$  HMBC зарегистрированы на спектрометре Jeol ECX400A с рабочей частотой 399.78 ( $^1\text{H}$ ), 100.53 ( $^{13}\text{C}$ ) и 40.52 ( $^{15}\text{N}$ ) МГц. В качестве стандарта использованы остаточные сигналы недеитерированного растворителя (для ядер  $^1\text{H}$ ) или сигналы дейтерированного растворителя (для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Химические сдвиги  $^{15}\text{N}$  определены относительно  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21. Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Shimadzu UV2401PC в кварцевых неразборных кюветах (длина оптического пути 1.01 мм). Элементный анализ проведен на анализаторе EuroVector EA3000 (CHN Dual). Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-254 в системе гексан–ацетон, 3:1. Проявление в УФ свете ( $\lambda$  254 нм).

Элементный анализ проведен на анализаторе EuroVector EA3000 (CHN Dual).

Масс-спектры получены с использованием масс-спектрометра MaXis (Bruker Daltonik GmbH), оснащенного источником ионизации электрораспылением (4.5 эВ) и квадрупольным времяпролетным анализатором (ESI-QTOF) в режиме детектирования положительных ионов, с метанолом (0.1% FA [муравьиная кислота]) в качестве растворителя в Научно-исследовательском центре химического анализа и материаловедения Санкт-Петербургского государственного университета.

Экспериментальные дипольные моменты определены согласно второму методу Дебая [83]. Растворители предварительно очищены по стандартным методикам. Диэлектрические проницаемости растворов соединений **4a**, **6a** измеряли на приборе ВІ-870 (Brookhaven Instruments Corporation), точность измерения  $\pm 0.01$ . Показатели преломления растворов получали на рефрактометре RA-500 (Kyoto Electronics), точность измерения  $\pm 0.0001$ .

Экспериментальные значения дипольных моментов рассчитаны по формуле Дебая [83]:  $\mu = 0.01283 \sqrt{P_{\text{ор}} T}$

Ориентационные поляризации определены по формуле Гуггенгейма-Смита [83]:

$$P_{\text{ор}} = \frac{M}{d} \cdot \left[ \frac{3\alpha}{(\varepsilon_0 + 2)^2} - \frac{3\gamma}{(n_0^2 + 2)^2} \right],$$

где  $M$  – молекулярная масса вещества,  $d$  – плотность растворителя,  $\alpha$  и  $\gamma$  – тангенсы углов наклона прямых на графиках  $\varepsilon_i - w_i$  и  $n_i^2 - w_i$ ;  $\varepsilon_i$ ,  $n_i$  и  $w_i$  – соответственно диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и весовая доля растворенного вещества  $i$ -раствора.

Расчёт дипольных моментов конформеров согласно векторно-аддитивной схеме проведен с использованием теоретических геометрических параметров и следующих моментов связей и групп:  $m(\text{H} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}2})$  0.70 Д [84],  $m(\text{Ph} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}2})$  1.06 Д (вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  фенилвинилкетона [83]),  $m(\text{C}_{\text{sp}2} \rightarrow \text{Br})$  0.66 Д (вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  бромэтена [83]),  $m(\text{C}=\text{O})$  1.94 Д [85],  $m(\text{C}_{\text{sp}2} \rightarrow \text{NO}_2)$  2.81 (вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  нитроэтена [83]).

Поиск конформеров, оптимизация геометрии, расчёт энергетических параметров и дипольных моментов соединений **4a**, **6a** осуществлены с помощью программного пакета Gaussian 09 [86] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала B3PW91 [87, 88] и расширенного базисного набора 311++G(df,p) [89]. Для подтверждения соответствия найденных конформеров

энергетическим минимумам проведены расчёты вторых производных по координатам атомов. Модель поляризуемого континуума (CPCM) [90] применялась с целью учёта влияния растворителя.

Рентгеноструктурный анализ проведен на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST: графитовый монохроматор,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ .,  $\omega$ - и  $\phi$ -сканирование с шагом  $0.5^\circ$ , температура 100 К.

Монокристалл подходящего размера был наклеен на стеклянный волосок в случайной ориентации. Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ APEX2 [91]. Эмпирическая коррекция поглощения на основе формы кристалла, дополнительная сферическая коррекция и учет систематических ошибок проведены по программе SADABS [92]. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXT 2014/5 [93] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F2 программой SHELXL-2018/3 [94] в пакете программ WinGX-2020.1 [95]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах углерода помещены в вычисленные положения и уточнены по схеме наездника. Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программ PLATON [96] и Mercury 2020.3 [97]. Измерения выполнены с использованием оборудования Распределённого коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

**Таблица 3.1** – Основные кристаллографические данные и параметры уточнения

Параметры	№ соединений					
	4a	6a	8a	19ж	21б	28a
Брутто формула	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> BrNO <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Молекулярная масса	191.18	256.06	268.30	205.22	311.29	236.23
T, К	120(2)	120(2)	100(2)	100(2)	150(2)	100
Кристаллическая система	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic	triclinic
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /c	Pbca	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P-1
Z (Z')	4	8	4	8	8	8
a, Å	5.7784(4)	10.090(6)	7.4809(2)	6.693(2)	8.5924(11)	9.586(2)
b, Å	23.9669(14)	7.314(7)	23.4851(8)	8.586(3)	16.137(2)	14.821(3)
c, Å	6.7048(4)	25.21(2)	8.1771(3)	35.806(13)	21.064(3)	15.465(4)
α, °	90	90	90	90	90	86.278(8)
β, °	105.157(2)	90	107.148(1)	90	90	89.161(7)
γ, °	90	90	90	90	90	73.549(7)
V, Å <sup>3</sup>	896.25(10)	1861(3)	1372.77(8)	2057.5(13)	2920.64(7)	2102.9(8)-
d <sub>выч</sub> , г·см <sup>-3</sup>	1.417	1.828	1.298	1.325	1.416	1.492
Число измеренных отражений	20587	46851	36841	20643	63801	7999
Число независимых отражений	2574	3222	4749	3610	7284	7999
Число отражений с I>2σ(I)	1958	2779	4099	2207	5155	5393

### 3.2 Синтез исходных соединений [98]

#### *2-Оксо-фенилацетальдегид 2а*

К 8 г (0.066 моль) ацетофенона, растворенного в 50 мл толуола, при кипячении присыпали по порциям 18.5 г (0.166 моль) оксид селена (IV). Суспензию перемешивали при кипячении 24 часа. Выпавший селен отфильтровывали, маточный раствор упаривали до минимального остатка, осадок соединения **2а** отфильтровывали. Выход 9.93 г (99%), бесцветные кристаллы, т. пл. 67–69°C (H<sub>2</sub>O) (Лит. т. пл. 76-79°C [99]).

#### *2-Оксо-2-(4-метилфенил)ацетальдегид 2б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **2а** из 5 г (0.0373 моль) 1-(4-метилфенил)этанона и 10.55 г (0.0933 моль) оксида селена IV. Выход 5.26 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 109-111°C (H<sub>2</sub>O) (Лит. т. пл. 104-161°C [100]).

#### *2-(4-Метоксифенил)-2-оксоацетальдегид 2в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **2а** из 6 г (0.04 моль) 1-(4-метоксифенил)этанона и 8.8 г (0.088 моль) оксида селена IV. Выход 7.0 г (97%), бесцветные кристаллы, т. пл. 112-114°C (H<sub>2</sub>O) (Лит. т. пл. 100-104°C [101]).

#### *2-(4-Бромфенил)-2-оксоацетальдегид 2г*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **2а** из 10 г (0.05 моль) 1-(4-бромфенил)этанона и 13.87 г (0.125 моль) оксида селена IV. Выход 10.39 г (90%), бесцветные кристаллы, т. пл. 110-112°C (H<sub>2</sub>O) (Лит. т. пл. 125-126°C [99]).

#### *2-Гидрокси-3-нитро-1-фенилпропан-1-он 3а*

Суспензию 0.5 г (3.3 ммоль) 2-оксо-2-фенилацетальдегида **2а** и 0.74 г (7.26 ммоль) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 12 мл MeNO<sub>2</sub> перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Реакционную массу отфильтровывали, маточный раствор упаривали. Осмоленный осадок обрабатывали изопропиловым спиртом,

осадок отфильтровывали. Выход 0.55 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 65–67°C (*i*-PrOH). Найдено, %: С 55.41; Н 4.23; N 7.00. C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 55.39; Н 4.20; N 7.02.

*2-Гидрокси-1-(4-метилфенил)-3-нитропропан-1-он 3б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **3а** из 4.82 г (27 ммоль) 2-оксо-2-(4-метилфенил)ацетальдегида **2б**, 6.10 г (60 ммоль) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 100 мл MeNO<sub>2</sub>. Выход 5.17 г (88%), бесцветные кристаллы, т. пл. 67–69°C (*i*-PrOH). Найдено, %: С 57.30; Н 5.32; N 6.69. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 57.41; Н 5.30; N 6.70.

*2-Гидрокси-1-(4-метоксифенил)-3-нитропропан-1-он 3в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **3а** из 4.24 г (23 ммоль) 2-оксо-2-(4-метоксифенил)ацетальдегида **2в**, 5.22 г (51 ммоль) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 100 мл MeNO<sub>2</sub>. Выход 4.84 г (92%), бесцветные кристаллы, т. пл. 74–75°C (*i*-PrOH). Найдено, %: С 53.30; Н 4.90; N 6.24. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 53.33; Н 4.92; N 6.22

*1-(4-Бромфенил)-2-гидрокси-3-нитропропан-1-он 3г*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **3а** из 3 г (38 ммоль) 2-оксо-2-(4-бромфенил)ацетальдегида **2г** 3.31 г (33 ммоль) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 60 мл MeNO<sub>2</sub>. Выход 2.85 г (90%), бесцветные кристаллы, т. пл. 63–65°C (*i*-PrOH). Найдено, %: С 39.40; Н 2.92; N 5.10. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>BrNO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 39.44; Н 2.94; N 5.11.

*(2E)-3-Нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-он 4а*

К раствору 3.33 г (17 ммоль) 2-гидрокси-3-нитро-1-фенилпропан-1-она **3а** и 3.95 мл (51 ммоль) мезилхлорида в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при -18°C, добавляли по каплям раствор 7.07 мл (ммоль) триэтиламина в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Реакционную массу перемешивали 30 мин при -18°C и выливали на крошку льда. Экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Органический слой сушили над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали изопропиловым спиртом, осадок отфильтровывали. Выход 2.5 г (83%), желтые кристаллы,

т. пл. 92–94°C (*i*-PrOH) (Лит. т. пл. 96–97°C [36]). Найдено, %: С 61.00; Н 4.00; N 7.93. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 61.02; Н 3.98; N 7.91.

*(2E)*-1-(4-Метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-он **4б**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **4а** из 4.6 г (22 ммоль) 2-гидрокси-1-(4-метилфенил)-3-нитропропан-1-она **3б**, 5.1 мл (66 ммоль) мезилхлорида и 9.15 мл (66 ммоль) триэтиламина. Выход 3.7 г (88%), желтые кристаллы т. пл. 90–92°C (*i*-PrOH) (Лит. R<sub>f</sub> = 0.35 (5% EtOAc в петролейном эфире) [36]). Найдено, %: С 62.81; Н 4.73; N 7.35. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 62.82; Н 4.75; N 7.33.

*(2E)*-1-(4-Метоксифенил)-3-нитропроп-2-ен-1-он **4в**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **4а** из 2.78 г (12 ммоль) 2-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-3-нитропропан-1-она **3в**, 2.85 мл (37 ммоль) мезилхлорида и 5.1 мл (37 ммоль) триэтиламина. Выход 1.56 г (62%), желтые кристаллы, т. пл. 85–87°C (*i*-PrOH) (Лит. т. пл. 76–78°C [36]). Найдено, %: С 57.95; Н 4.36; N 6.74. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 57.97; Н 4.38; N 6.76.

*(2E)*-1-(4-Бромфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-он **4г**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **4а** из 2.1 г (8.6 ммоль) 1-(4-бромфенил)-2-гидрокси-3-нитропропан-1-она **3г**, 2.0 мл (26 ммоль) мезилхлорида и 3.56 мл (26 ммоль) триэтиламина. Выход 1.17 г (60%), желтые кристаллы, т. пл. 116–118°C (*i*-PrOH). Найдено, %: С 42.30; Н 2.34; N 5.50. C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>BrNO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 42.22; Н 2.36; N 5.47.

2,3-Дибром-3-нитро-1-фенилпропан-1-он **5а**

Раствор 0.5 г (2.82 ммоль) *(2E)*-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а** и 0.36 мл (7.05 ммоль) молекулярного брома в 20 мл безводного CCl<sub>4</sub> выдерживали при комнатной температуре 48 ч. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали гексаном, осадок отфильтровывали. Выход 0.95 г (95%), бесцветные кристаллы, т. пл. 55–57°C (гексан) (Лит. R<sub>f</sub> = 0.48 [28]).

*2,3-Дибром-1-(4-метилфенил)-3-нитропропан-1-он 5б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **5а** из 1.6 г (8.3 ммоль) (2*E*)-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **4б** и 3.33 г (20.8 ммоль) молекулярного брома. Выход 2.85 г (90%), бесцветные кристаллы, т. пл. 56–58°C (гексан). Найдено, %: С 34.20; Н 2.60; N 4.00. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено (%): С 34.22; Н 2.58; N 3.99.

*2,3-Дибром-1-(4-метоксифенил)-3-нитропропан-1-он 5в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **5а** из 1.8 г (8.8 ммоль) (2*E*)-1-(4-метоксифенил)-3-нитропроп-2-ен-1-он **4в** и 3.54 г (22.1 ммоль) молекулярного брома. Выход 2.6 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 58–60°C (гексан). Найдено, %: С 32.70; Н 2.50; N 3.80. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено (%): С 32.73; Н 2.47; N 3.82.

*2,3-Дибром-1-(4-бромфенил)-3-нитропропан-1-он 5г*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **5а** из 0.45 г (1.75 ммоль) (2*E*)-1-(4-бромфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **4в** и 0.7 г (4.37 ммоль) молекулярного брома. Выход 0.63 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 103–105°C (гексан). Найдено, %: С 26.00; Н 1.40; N 3.40. C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено (%): С 25.99; Н 1.45; N 3.37.

*(2Z)-3-Бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-он 6а*

К раствору 2.85 г (8.47 ммоль) 2,3-дибром-3-нитро-1-фенилпропан-1-она **5а** в 30 мл безводного CCl<sub>4</sub> при –10°C добавляли по каплям 1.17 мл (8.47 ммоль) триэтиламина в 10 мл CCl<sub>4</sub>. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при –10 °С. Осадок бромид триэтиламмония отфильтровали. Маточный раствор упаривали, сырой остаток обрабатывали изопропиловым спиртом, осадок отфильтровывали. Выход 1.73 г (80%), желтые кристаллы, т. пл. 30–32°C (*i*-PrOH) (Лит. т. пл. 25-26°C [50]). Найдено, %: С 42.20; Н 2.38; N 5.50. C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>BrNO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 42.22; Н 2.36; N 5.47.

*(2Z)*-3-Бром-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-он **6б**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **6а** из 2.6 г (7.38 ммоль) 2,3-дибром-1-(4-метилфенил)-3-нитропропан-1-она **5б** и 1.2 мл (7.38 ммоль) триэтиламина. Выход 1.25 г (63%), желтые кристаллы, т. пл. 79–81°C (*i*-PrOH). Найдено, %: С 44.50; Н 3.00; N 5.15. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>BrNO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 44.47; Н 2.99; N 5.19.

*(2Z)*-3-Бром-1-(4-метоксифенил)-3-нитропроп-2-ен-1-он **6в**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **6а** из 1.99 г (5.42 ммоль) 2,3-дибром-1-(4-метоксифенил)-3-нитропропан-1-она **5в** и 0.75 мл (5.42 ммоль) триэтиламина. Выход 1.55 г (77%), желтые кристаллы, т. пл. 69–71°C (*i*-PrOH). Найдено, %: С 42.00; Н 2.85; N 4.85. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>BrNO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 41.98; Н 2.83; N 4.90.

*(2Z)*-3-Бром-1-(4-бромфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-он **6г**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **6а** из 0.24 г (0.58 ммоль) 2,3-дибром-1-(4-бромфенил)-3-нитропропан-1-она **5г** и 0.08 мл (0.58 ммоль) триэтиламина. Выход 0.12 г (62%), желтые кристаллы, т. пл. 51–53°C (*i*-PrOH). Найдено, %: С 32.25; Н 1.50; N 4.20. C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 32.27; Н 1.50; N 4.18.

**3.3 Продукты взаимодействия с циклическими СН-кислотами [102]***3-Гидрокси-5,5-диметил-2-(1-нитро-3-оксо-3-фенилпропан-2-ил)циклогекс-2-ен-1-он 7а*

К раствору 0.158 г (1.13 ммоль) димедона и 0.093 мл (0.113 ммоль) катализатора Родионова в 4 мл безводного метанола при комнатной температуре прикапывали раствор 0.2 г (1.13 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а** в 2 мл безводного метанола и перемешивали 3 ч. Реакционную массу выливали на ледяную крошку, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 0.25 г (70%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 70-73°C (H<sub>2</sub>O). Найдено, m/z: 3187.1156 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, m/z: 318.1107.

*3-Гидрокси-2-(1-нитро-3-оксо-3-фенилпропан-2-ил)циклогекс-2-ен-1-он 7б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **7а** из 0.127 г (1.13 ммоль) дигидрорезорцина, 0.093 мл (0.113 ммоль) катализатора Родионова и 0.2 г (1.13 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а**. Выход 0.27 г (82%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 85-87°C (H<sub>2</sub>O). Найдено, m/z: 289.2752 [M]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, m/z: 289.2710.

*4-Гидрокси-5-метил-3-[1-нитро-3-оксо-3-фенилпропан-2-ил]-2H-пиран-2-он***7в**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **7а** из 0.164 г (1.13 ммоль) 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она, 0.093 мл (0.113 ммоль) катализатора Родионова и 0.2 г (1.13 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а**. Выход 0.234 г (68%), коричнево-зеленые кристаллы, т. пл. 80-84°C (H<sub>2</sub>O). Найдено, m/z: 304.0801 [M]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено, m/z: 304.0743.

*4-Гидрокси-3-(1-нитро-3-оксо-3-фенилпропан-2-ил)-2H-хромен-2-он 7г*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **7а** из 0.183 г (1.13 ммоль) 4-гидрокси-2H-хромен-2-она, 0.093 мл (0.113 ммоль) катализатора Родионова и 0.2 г (1.13 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а**. Выход 0.293 г (77%), темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 85-87°C (H<sub>2</sub>O). Найдено, m/z: 338.0620 [M]<sup>-</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено, m/z: 338.0586

*5-Метил-4-[1-нитро-3-оксо-3-фенилпропан-2-ил]-2-фенил-2,4-дигидро-**3H-пиразол-3-он 7д*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **7а** из 0.197 г (1.13 ммоль) 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-она, 0.093 мл (0.113 ммоль) катализатора Родионова и 0.2 г (1.13 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а**. Выход 0.136 г (88%), темно-красные кристаллы, т. пл. 90-98°C (H<sub>2</sub>O). Найдено, m/z: 350.1121 [M]<sup>-</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, m/z: 350.1063

*3-Бензоил-6,7-дигидробензофуран-4(5H)-он 8a*

К раствору 0.131 г (1.17 ммоль) дигидрорезорцина и 0.172 г (1.76 ммоль) плавленного ацетата калия в 10 мл безводного метанола добавляли раствор 0.3 г (1.17 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6a** в 10 мл безводного метанола и кипятили 1 ч. Реакционную массу выливали на крошку льда, осадок отфильтровывали. Выход 0.205 г (73%), желтые кристаллы, т. пл. 59-61°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 241.0860 [M]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 241.0786.

*3-(4-Метилбензоил)-6,7-дигидро-1-бензофуран-4(5H)-он 8b*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8a** из 0.041 г (0.37 ммоль) дигидрорезорцина, 0.054 г (0.555 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.1 г (0.37 ммоль) 0.2 г (0.74 ммоль) 3-бром-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **6b**. Выход 0.07 г (74%), желтые кристаллы, т. пл. 154-157°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 255.0943 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 255.0943.

*3-Бензоил-6,6-диметил-6,7-дигидробензофуран-4(5H)-он 9a*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8a** из 0.114 г (0.78 ммоль) димедона, 0.115 г (1.17 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.2 г (0.78 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6a**. Выход 0.165 г (83%), желтые кристаллы, т. пл. 77-79°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 269.1121 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 269.1099.

*3-(4-Метилбензоил)-6,6-диметил-6,7-дигидробензофуран-4(5H)-он 9b*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8a** из 0.104 г (0.74 ммоль) димедона, 0.109 г (1.09 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.2 г (0.74 ммоль) 3-бром-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **6b**. Выход 0.146 г (70%), желтые кристаллы, т. пл. 102-104°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 283.1329 [M]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 283.1256.

*3-(4-Метоксибензоил)-6,6-диметил-6,7-дигидро-1-бензофуран-4(5H)-он 9в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.048 г (0.35 ммоль) димедона, 0.051 г (0.52 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.1 г (0.35 ммоль) 3-бром-1-(4-метоксифенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **8в**. Вылили в лед, экстрагировали EtOAc (3x10), органический слой отделили и сушили над безводным сульфатом магния. После удаления растворителя получали маслообразный продукт. Выход 0.078 г (75%), желтое масло,  $R_f$  0.27 ( $C_6H_{14} : EtOAc = 3 : 1$ ). Найдено,  $m/z$ : 299.1231  $[M]^+$ .  $C_{18}H_{18}O_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 299.1205.

*3-Бензоил-6-метил-4H-фуоро[3,2-с]пиран-4-он 10а*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.098 г (0.78 ммоль) 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она, 0.115 г (1.17 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.2 г (0.78 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а**. Выход 0.066 г (33%), желтые кристаллы, т. пл. 132-134°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 255.0652  $[M]^+$ .  $C_{15}H_{10}O_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 255.0579.

*3-(4-Метилбензоил)-6-метил-4H-фуоро[3,2-с]пиран-4-он 10б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.071 г (0.56 ммоль) 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она, 0.082 г (0.84 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.15 г (0.56 ммоль) 3-бром-1-(4-метилфенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **6в**. Выход 0.144 г (96%), желтые кристаллы, т. пл. 150-153°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 269.0809  $[M]^+$ .  $C_{16}H_{12}O_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 269.0736.

*3-(4-Метоксибензоил)-6-метил-4H-фуоро[3,2-с]пиран-4-он 10в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.044 г (0.35 ммоль) 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она, 0.05 г (0.52 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.1 г (0.35 ммоль) 3-бром-1-(4-метоксифенил)-3-нитропроп-2-ен-1-она **6в**. Выход 0.072 г (72%), желтые кристаллы, т. пл. 153-155°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 285.757  $[M]^+$ .  $C_{16}H_{12}O_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 285.0685.

*3-Бензоил-4Н-фуоро[3,2-с]хромен-4-он 11а*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.19 г (1.17 ммоль) 4-гидрокси-2Н-хромен-2-она, 0.172 г (1.75 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.3 г (1.17 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а**. Выход 0.21 г (64%), желтые кристаллы, т. пл. 179-181°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 291.0656 [M]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 291.0579.

*3-(4-Метилбензоил)-4Н-фуоро[3,2-с]хромен-4-он 11б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.082 г (0.56 ммоль) 4-гидрокси-2Н-хромен-2-она, 0.082 г (0.84 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.15 г (0.56 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **6б**. Выход 0.104 г (66%), желтые кристаллы, т. пл. 230-232°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 305.0808 [M]<sup>+</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 305.0736.

*3-(4-Бромбензоил)-4Н-фуоро[3,2-с]хромен-4-он 11в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.048 г (0.297 ммоль) 4-гидрокси-2Н-хромен-2-она, 0.043 г (0.45 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.1 г (0.297 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-бромфенил)проп-2-ен-1-она **6г**. Выход 0.0719 г (73%), желтые кристаллы, т. пл. 257-259°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 368.9757 [M]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 368.9684.

*3-Бензоил-7,7-диметил-7,8-дигидро-4Н-фуоро[3,2-с]хромен-4,9(6Н)-дион 12а*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.162 г (0.78 ммоль) 4-гидрокси-7,7-диметил-7,8-дигидро-2Н-хромен-2,5(6Н)-диона, 0.115 г (1.17 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.2 г (0.78 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а**. Выход 0.116 г (44%), желтые кристаллы, т. пл. 191-193°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 337.1071 [M]<sup>+</sup>. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, *m/z*: 337.0998.

*3-(4-Метилбензоил)-7,7-диметил-7,8-дигидро-4Н-фуоро[3,2-с]хромен-4,9(6Н)-дион 12б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.077 г (0.37 ммоль) 4-гидрокси-7,7-диметил-7,8-дигидро-2Н-хромен-2,5(6Н)-диона, 0.054 г (0.56 ммоль) плавленого ацетата калия и 0.1 г (0.37 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(метилфенил)проп-2-ен-1-она **6б**. Выход 0.115 г (89%), желтые кристаллы, т. пл. 210-212°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 351.1154 [M]<sup>+</sup>. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, *m/z*: 351.1154.

*3-Бензоил-7-метил-4Н,9Н-фуоро[2,3-*d*]пирано[4,3-*b*]пиран-4,9-дион 13а*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.116 г (0.598 ммоль) 4-гидрокси-2Н,5Н-пирано[3,2-с]хромен-2,5-диона, 0.088 г (0.897 ммоль) плавленого ацетата калия и 0.153 г (0.598 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а**. Выход 0.083 г (43%), желтые кристаллы т. пл. 252-254°C (изоамиловый спирт). Найдено, *m/z*: 323.0550 [M]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, *m/z*: 323.0477.

*1-Бензоил-4Н,11Н-фуоро[2',3':4,5]пирано[3,2-с]хромен-4,11-дион 14а*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **8а** из 0.1 г (0.44 ммоль) 4-гидрокси-7-метил-2Н,5Н-пирано[4,3-*b*]пиран-2,5-диона, 0.064 г (0.63 ммоль) плавленого ацетата калия и 0.11 г (0.44 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а**. Выход 0.068 г (68%), желтые кристаллы, т. пл. 295-298°C (изоамиловый спирт). Найдено, *m/z*: 359.0550 [M]<sup>+</sup>. C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, *m/z*: 359.0477.

*1-Бензоил-6,6-диметил-2-нитро-5,7-диоксаспиро[2.5]октан-4,8-дион 15а*

К суспензии 0.093 г (0.645 ммоль) 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона и 0.042 г (0.43 ммоль) плавленого ацетата калия в 10 мл безводного метанола прикапывали раствор 0.1 г (0.39 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-он **6а** в 10 мл безводного метанола и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Реакционную массу выливали на крошку льда, осадок отфильтровывали. Выход 0.05 г (45%), бесцветные кристаллы, т. пл. 139-

141°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 320.2723 [M]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>7</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 320.2690.

*1-(4-Метилбензоил)-6,6-диметил-2-нитро-5,7-диоксаспиро[2.5]октан-4,8-дион 15б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **15а** из 0.088 г (0.6 ммоль) 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона, 0.04 г (0.41 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.1 г (0.369 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **6б**. Выход 0.088 г (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 137-139°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 334.0825 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 334.0849.

*1-(4-Бромбензоил)-6,6-диметил-2-нитро-5,7-диоксаспиро[2.5]октан-4,8-дион 15в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **15а** из 0.07 г (0.489 ммоль) 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона, 0.032 г (0.33 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.1 г (0.296 ммоль) 3-бromo-3-нитро-1-(4-бромфенил)проп-2-ен-1-она **6г**. Выход 0.102 г (86%), бесцветные кристаллы, т. пл. 138-140°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 399.1702 [M]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>7</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 399.1650.

*2-Бензоил-3-нитроспиро[циклопропан-1,2-индан]-1,3-дион 16а*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **15а** из 0.11 г (0.78 ммоль) 1*H*-индан-1,3(2*H*)-диона, 0.11 г (1.17 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.2 г (0.78 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-он **6а**. Выход 0.136 г (47%), бесцветные кристаллы, т. пл. 107-109°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 322.0662 [M]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 322.0637.

*2-(4-Метилбензоил)-3-нитроспиро[циклопропан-1,2-индан]-1,3-дион 16б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **15а** из 0.054 г (0.37 ммоль) 1*H*-индан-1,3(2*H*)-диона, 0.054 г (0.55 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.1 г (0.37 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-

ен-1-она **6б**. Выход 0.113 г (84%), бесцветные кристаллы, т. пл. 172-174°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 336.0782 [M]<sup>+</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 336.0794.

*2-(4-Бромбензоил)-3-нитроспиро[циклопропан-1,2-индан]-1,3-дион 16в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **15а** из 0.043 г (0.296 ммоль) 1*H*-индан-1,3(2*H*)-диона, 0.043 г (0.445 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.1 г (0.296 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-бромфенил)проп-2-ен-1-она **6г**. Выход 0.095 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 198-200°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 399.9766 [M]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>5</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 399.9742.

*1-Бензоил-7-метил-2-нитро-5-фенил-5,6-диазаспиро[2.4]гепт-6-ен-4-он 17а*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **15а** из 0.068 г (0.39 ммоль) 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она, 0.057 г (0.59 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.1 г (0.39 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а**. Выход 0.11 г (81%), желтые кристаллы, т. пл. 90-92°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 350.1083 [M]<sup>+</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 350.1063.

*1-(4-Метилбензоил)-7-метил-2-нитро-5-фенил-5,6-диазаспиро[2.4]гепт-6-ен-4-он 17б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **15а** из 0.064 г (0.37 ммоль) 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она, 0.054 г (0.55 ммоль) плавленного ацетата калия и 0.1 г (0.37 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **6б**. Выход 0.11 г (85%), желтые кристаллы, т. пл. 85-87°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 364.3715 [M]<sup>+</sup>. C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 364.3730.

### 3.4 Продукты взаимодействия с замещенными гидразинами

*2-(3-Нитро-1-оксо-1-фенилпропан-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбоксамид 18а*

К раствору 0.17 г (1.13 ммоль) фенилсемикарбазида в 10 мл EtOH прикапывали раствор 0.2 г (1.13 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а** в

10 мл EtOH и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровали. Маточный раствор упаривали и осмоленный остаток обрабатывали *i*-PrOH, получая дополнительное количество кристаллического вещества. Выход 0.25 г (69%), бесцветные кристаллы, т. пл. 152-154°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 329.1172 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 329.1193.

*2-(3-Нитро-1-оксо-(4-метилфенил)-пропан-2-ил)-N-фенилгидразинкарбоксамид 18б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **18а** из 0.16 г (1.05 ммоль) фенилсемикарбазида и 0.2 г (1.05 ммоль) 3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **4б**. Выход 0.33 г (92%), бесцветные кристаллы, т. пл. 110-111°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 343.1328 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 343.1395.

*2-(3-Нитро-1-оксо-(4-метоксифенил)-пропан-2-ил)-N-фенилгидразинкарбоксамид 18в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **18а** из 0.14 г (0.96 ммоль) фенилсемикарбазида и 0.2 г (0.96 ммоль) 3-нитро-1-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-она **4в**. Выход 0.24 г (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 138-139°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 359.1277 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 359.1351.

*N-(3-Нитро-1-оксо-1-фенилпропан-2-ил)бензогидразид 18г*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **18а** из 0.15 г (1.13 ммоль) бензоилгидразина и 0.2 г (1.13 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а**. Выход 0.35 г (98%), бесцветные кристаллы, т. пл. 138-139°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 314.1063 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 314.1102.

*N-(3-Нитро-1-оксо-(4-метилфенил)пропан-2-ил)бензогидразид 18д*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **18а** из 0.143 г (1.05 ммоль) бензоилгидразина и 0.2 г (1.05 ммоль) 3-нитро-1-(4-

метилфенил)проп-2-ен-1-она **4б**. Выход 0.23 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 142-144°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 328.1219 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 328.1226.

*N*-(3-Нитро-1-оксо-(4-бромфенил)пропан-2-ил)бензогидразид **18е**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **18а** из 0.1 г (0.78 ммоль) бензоилгидразина и 0.2 г (0.78 ммоль) 3-нитро-1-(4-бромфенил)проп-2-ен-1-она **4г**. Выход 0.29 г (93%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 118-120°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 392.0168 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 392.0210.

2-(3-Оксо-3-фенилпроп-1-ен-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбоксамид **19а**

**Метод А.** К раствору 0.17 г (1.13 ммоль) фенилсемикарбазида в 10 мл этанола прикапывали раствор 0.2 г (1.13 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а** в 10 мл этанола. Реакционную массу выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли раствор 0.063 г (1.13 ммоль) КОН в 5 мл воды и выдерживали еще 2 ч. Выпавший осадок отфильтровали. Маточный раствор упаривали и осмоленный остаток обрабатывали водой, получая дополнительное количество кристаллического вещества. Выход 0.18 г (57%), бесцветные кристаллы, т. пл. 210-212°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 282.1237 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 282.1264.

**Метод Б.** К раствору 0.19 г (0.58 ммоль) 2-(3-нитро-1-оксо-1-фенилпропан-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбоксамид **18а** в 10 мл этанола прикапывали раствор 0.032 г (0.58 ммоль) КОН в 5 мл воды и выдерживали 2 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровали. Маточный раствор упаривали и осмоленный остаток обрабатывали водой, получая дополнительное количество кристаллического вещества. Выход 0.11 г (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 210-212°C (*i*-PrOH).

Проба смешения образцов, полученных по методам А и Б, депрессии температуры плавления не дает.

*2-(3-Оксо-3-(4-метилфенил)проп-1-ен-2-ил)-**N-фенилгидразинкарбоксамид 19б*

**Метод А.** Получали аналогично методике *А*, использованной для синтеза соединения **19а** из 0.118 г (0.78 ммоль) фенилсемикарбазида, 0.15 г (0.78 ммоль) 3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **4б** и 0.044 г (0.78 ммоль) КОН. Выход 0.153 г (67%), бесцветные кристаллы, т. пл. 232-234°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 296.1321 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 296.1376.

**Метод Б.** Получали аналогично методике *Б*, использованной для синтеза соединения **19а** из 0.1 г (0.29 ммоль) 2-(3-нитро-1-оксо-(4-метилфенил)-пропан-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбоксамид **18б** и 0.016 г (0.29 ммоль) КОН. Выход 0.082 г (94%), бесцветные кристаллы, т. пл. 232-234°C (*i*-PrOH).

Проба смешения образцов, полученных по методам *А* и *Б*, депрессии температуры плавления не дает.

*2-(3-Оксо-3-(4-метоксифенил)проп-1-ен-2-ил)-**N-фенилгидразинкарбоксамид 19в*

**Метод А.** Получали аналогично методике *А*, использованной для синтеза соединения **19а** из 0.073 г (0.48 ммоль) фенилсемикарбазида, 0.1 г (0.48 ммоль) 3-нитро-1-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-она **4в** и 0.027 г (0.48 ммоль) КОН. Выход 0.098 г (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 207-209°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 312.1323 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 312.1270.

**Метод Б.** Получали аналогично методике *Б*, использованной для синтеза соединения **19а** из 0.1 г (0.28 ммоль) 2-(3-нитро-1-оксо-(4-метоксифенил)-пропан-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбоксамид **18в** и 0.016 г (0.28 ммоль) КОН. Выход 0.62 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 207-209°C (*i*-PrOH).

Проба смешения образцов, полученных по методам *А* и *Б*, депрессии температуры плавления не дает.

*N'-(3-Оксо-3-фенилпроп-1-ен-2-ил)бензогидразид 19г*

**Метод А.** Получали аналогично методике **А**, использованной для синтеза соединения **19а** из 0.15 г (1.13 ммоль) бензоилгидразина, 0.2 г (1.13 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а** и 0.056 г (1.13 ммоль) КОН. Выход 0.19 г (66%), бесцветные кристаллы, т. пл. 160-162°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 267.1028 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 267.1055.

**Метод Б.** Получали аналогично методике **Б**, использованной для синтеза соединения **19а** из 0.15 г (0.48 ммоль) *N*-(3-нитро-1-оксо-1-фенилпропан-2-ил)бензогидразида **18г** и 0.027 г (0.48 ммоль) КОН. Выход 0.11 г (86%), бесцветные кристаллы, т. пл. 160-162°C (*i*-PrOH).

Проба смешения образцов, полученных по методам А и Б, депрессии температуры плавления не дает.

*N'-(3-Оксо-3-(4-метилфенил)проп-1-ен-2-ил)бензогидразид 19д*

**Метод А.** Получали аналогично методике **А**, использованной для синтеза соединения **19а** из 0.142 г (1.05 ммоль) бензоилгидразина, 0.2 г (1.05 ммоль) 3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **4б** и 0.058 г (1.05 ммоль) КОН. Выход 0.18 г (62%), бесцветные кристаллы, т. пл. 158-160°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 281.1285 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 281.1212.

**Метод Б.** Получали аналогично методике **Б**, использованной для синтеза соединения **19а** из 0.17 г (0.52 ммоль) *N*-(3-нитро-1-оксо-(4-метилфенил)пропан-2-ил)бензогидразида **18д** и 0.029 г (0.52 ммоль) КОН. Выход 0.11 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 158-160°C (*i*-PrOH).

Проба смешения образцов, полученных по методам А и Б, депрессии температуры плавления не дает.

*N'-(3-Оксо-3-(4-бромфенил)проп-1-ен-2-ил)бензогидразид 19е*

**Метод А.** Получали аналогично методике **А**, использованной для синтеза соединения **19а** из 0.035 г (0.26 ммоль) бензоилгидразина, 0.065 г (0.26 ммоль) 3-нитро-1-(4-бромфенил)проп-2-ен-1-она **4г** и 0.016 г (0.26 ммоль) КОН. Выход 0.054 г (62%), бесцветные кристаллы, т. пл. 162-164°C

(*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 345.0213 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 345.0160.

**Метод Б.** Получали аналогично методике **Б**, использованной для синтеза соединения **19а** из 0.1 г (0.255 ммоль) *N*-(3-нитро-1-оксо-(4-бромфенил)пропан-2-ил)бензогидразида **18е** и 0.014 г (0.255 ммоль) КОН. Выход 0.04 г (46%), бесцветные кристаллы, т. пл. 162-164°C (*i*-PrOH).

Проба смешения образцов, полученных по методам А и Б, депрессии температуры плавления не дает.

**2-(1-Фенил-1-оксопропан-2-илиден)гидразин-1-карбоксамид 19ж**

Раствор 0.095 г (0.85 ммоль) семикарбазида гидрохлорида и 0.095 г (1.16 ммоль) ацетата натрия в 10 мл этанола кипятили 30 минут. Осадок отфильтровали, маточный раствор охладили до комнатной температуры и прикапывали к раствору 0.15 г (0.85 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а** в 5 мл этанола. Реакционную массу выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали *i*-PrOH, осадок отфильтровывали. Выход 0.16 г (88%), бежевые кристаллы, т. пл. 179-181°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 228.0743 [M + Na]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 228.0748.

**2-(1-(4-Метилфенил)-1-оксопропан-2-илиден)гидразин-1-карбоксамид 19з**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **19ж** из 0.087 г (0.78 ммоль) семикарбазида гидрохлорида, 0.087 г (1.06 ммоль) ацетата натрия и 0.15 г (0.78 ммоль) 3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **4б**. Выход 0.132 г (80%), бежевые кристаллы, т. пл. 200-202°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 242.0900 [M + Na]<sup>+</sup>. C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 242.0905.

**2-(1-(4-Метоксифенил)-1-оксопропан-2-илиден)гидразин-1-карбоксамид 19и**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **19ж** из 0.053 г (0.48 ммоль) семикарбазида гидрохлорида, 0.053 г (0.65 ммоль) ацетата натрия и 0.1 г (0.48 ммоль) 3-нитро-1-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-

она **4в**. Выход 0.096 г (85%), бежевые кристаллы, т. пл. 191-193°C (*i*-PrOH).  
Найдено, *m/z*: 236.1030 [M + Na]<sup>+</sup>. C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 236.0957.

*2-(3-Бром-3-нитро-1-оксо-1-фенилпропан-2-ил)-N-*  
*фенилгидразинкарбоксамид 20а*

К раствору 0.118 г (0.78 ммоль) фенилсемикарбазида в 10 мл EtOH прикапывали раствор 0.2 г (0.78 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а** в 15 мл EtOH и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровали. Маточный раствор упаривали и осмоленный остаток обрабатывали *i*-PrOH, получая дополнительное количество кристаллического вещества. Выход 0.23 г (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 128-130°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 407.0295 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 407.0277.

*2-(3-Бром-3-нитро-1-оксо-(4-метилфенил)-пропан-2-ил)-N-*  
*фенилгидразинкарбоксамид 20б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **20а** из 0.055 г (0.37 ммоль) фенилсемикарбазида и 0.1 г (0.37 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **6б**. Выход 0.137 г (93%), бесцветные кристаллы, т. пл. 152-153°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 421.0483 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 421.0433.

*2-(3-Бром-3-нитро-1-оксо-(4-метоксифенил)-пропан-2-ил)-N-*  
*фенилгидразинкарбоксамид 20в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **20а** из 0.05 г (0.35 ммоль) фенилсемикарбазида и 0.1 г (0.35 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-она **6в**. Выход 0.11 г (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 157-159°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 437.0455 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, *m/z*: 437.0392.

*N-(3-Бром-3-нитро-1-оксо-1-фенилпропан-2-ил)бензогидразид 20г*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **20а** из 0.053 г (0.39 ммоль) бензоилгидразина и 0.1 г (0.39 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-

фенилпроп-2-ен-1-она **6а**. Выход 0.15 г (99%), бесцветные кристаллы, т. пл. 115-117°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 392.0226 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 392.0168.

*N*-(3-Бром-3-нитро-1-оксо-1-(4-метилфенилпропан-2-ил))бензогидразид **20д**

К раствору 0.05 г (0.37 ммоль) бензоилгидразина в 5 мл EtOH прикапывали раствор 0.1 г (0.37 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **6б** в 5 мл EtOH и перемешивали 1 ч при 0°C. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали *i*-PrOH, осадок отфильтровывали. Выход 0.1 г (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 94-95°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 406.0397 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 406.0344.

*N*-(3-Бром-3-нитро-1-оксо-1-(4-бромфенилпропан-2-ил))бензогидразид **20е**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **20д** из 0.04 г (0.296 ммоль) бензоилгидразина и 0.1 г (0.296 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-бромфенил)проп-2-ен-1-она **6г**. Выход 0.12 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 122-124°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 469.9246 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 469.9273.

2-(3-Бром-3-(4-метоксифенил)-1-нитро-3-оксопропан-2-ил)гидразин-1-карбоксамид **20ж**

К раствору 0.019 г (0.174 ммоль) семикарбазида гидрохлорида и 0.007 г (0.174 ммоль) NaOH в 5 мл EtOH и 2 мл H<sub>2</sub>O прикапывали раствор 0.05 г (0.174 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-она **6в** в 5 мл EtOH. Реакционную массу выдерживали 1 ч при 0 °C. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали *i*-PrOH, осадок отфильтровывали. Выход 0.04 г (66%), бесцветные кристаллы, т. пл. 177-178°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 361.0069 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 361.0075.

*2-(3-Нитро-1-оксо-1-фенилпропан-2-илиден)-**N-фенилгидразинкарбоксамид 21a*

К раствору 0.1 г (0.245 ммоль) 2-(3-бром-3-нитро-1-оксо-1-фенилпропан-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбоксамид **20a** в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  прикапывали 0.025 г (0.245 ммоль) триэтиламина и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали *i*-PrOH, осадок отфильтровывали. Выход 0.06 г (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 100-103°C ( $\text{CHCl}_3$ ). Найдено,  $m/z$ : 327.1063  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 327.1015.

*2-(3-Нитро-1-оксо-1-(4-метилфенил)пропан-2-илиден)-N-**фенилгидразинкарбоксамид 21b*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **21a** из 0.1 г (0.237 ммоль) 2-(3-бром-3-нитро-1-оксо-(4-метилфенил)-пропан-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбоксамид **20b** и 0.024 г (0.237 ммоль) триэтиламина. Выход 0.074 г (92%), бесцветные кристаллы, т. пл. 162°C ( $\text{CHCl}_3$ ). Найдено,  $m/z$ : 341.1204  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 341.1172.

*2-(3-Нитро-1-оксо-1-(4-метоксифенил)пропан-2-илиден)-N-**фенилгидразинкарбоксамид 21в*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **21a** из 0.13 г (0.296 ммоль) 2-(3-бром-3-нитро-1-оксо-(4-метоксифенил)-пропан-2-ил)-*N*-фенилгидразинкарбоксамид **20в**, 0.03 г (0.296 ммоль) триэтиламина. Выход 0.08 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 154-157°C ( $\text{CHCl}_3$ ). Найдено,  $m/z$ : 357.1173  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 357.1121.

*N'-[3-Нитро-1-оксо-1-фенилпропан-2-илиден]бензогидразид 21г*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **21a** из 0.1 г (0.25 ммоль) *N*-(3-бром-3-нитро-1-оксо-1-фенилпропан-2-ил)бензогидразида **20г** и 0.025 г (0.25 ммоль) триэтиламина. Выход 0.055 г (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 162-164°C ( $\text{CHCl}_3$ ). Найдено,  $m/z$ : 312.0949  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 312.0906.

*N'*-[3-Нитро-1-оксо-1-(4-метилфенил)пропан-2-илиден]бензогидразид **21д**

**Метод А.** К раствору 0.15 г (0.37 ммоль) *N*-(3-бром-3-нитро-1-оксо-1-(4-метилфенил)пропан-2-ил)бензогидразида **20д** в 10 мл хлороформа прикапывали 0.037 г (0.37 ммоль) триэтиламина и выдерживали 2 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали *i*-PrOH, осадок отфильтровывали. Выход 0.093 г (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 169-170°C (CHCl<sub>3</sub>). Найдено, *m/z*: 326.1105 [M]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 326.1063.

**Метод Б.** Смесь 0.1 г (0.37 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **6б** и 0.05 г (0.37 ммоль) бензогидразида в 10 мл EtOH кипятили в течении 1 ч. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали *i*-PrOH, осадок отфильтровывали. Выход 0.093 г (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 169-170°C (*i*-PrOH).

Проба смешения образцов, полученных по методам А и Б, депрессии температуры плавления не дает.

*N'*-(3-Оксо-3-(4-бромфенил)проп-1-ен-2-ил)бензогидразид **21е**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **21а** из 0.094 г (0.199 ммоль) *N*-(3-бром-3-нитро-1-оксо-1-(4-бромфенил)пропан-2-ил)бензогидразида **20е** и 0.02 г (0.199 ммоль) триэтиламина. Выход 0.05 г (64%), бесцветные кристаллы, т. пл. 135-138°C (CHCl<sub>3</sub>). Найдено, *m/z*: 390.0084 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 390.0011.

2-(1-Фенил-1-оксопропан-2-илиден)гидразин-1-карбоксамид **21ж**

Раствор 0.065 г (0.586 ммоль) семикарбазида гидрохлорида и 0.065 г (0.79 ммоль) ацетата натрия в 10 мл этанола кипятили 30 минут. Осадок отфильтровали, маточный раствор охлаждали до комнатной температуры и прикапывали к раствору 0.15 г (0.586 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а** в 5 мл этанола. Реакционную массу выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали *i*-PrOH, осадок отфильтровывали. Выход 0.16 г (86%), бежевые

кристаллы, т. пл. 111-114°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 249.0669 [M]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 249.0702.

**2-(1-(4-Метилфенил)-1-оксопропан-2-илиден)гидразин-1-карбоксамид 21з**

К раствору 0.041 г (0.37 ммоль) семикарбазида гидрохлорида в 5 мл этанола и 0.03 г (0.74 ммоль) гидроксида натрия в 2 мл воды прикапывали 0.1 г (0.37 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **6б** растворенного в 5 мл этанола. Реакционную массу выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали *i*-PrOH, осадок отфильтровывали. Выход 0.066 г (68%), бежевые кристаллы, т. пл. 173-174°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 287.0751 [M]<sup>+</sup>. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 287.0756.

**2-(1-(4-Метоксифенил)-1-оксопропан-2-илиден)гидразин-1-карбоксамид 21и**

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **21з** из 0.039 г (0.35 ммоль) семикарбазида гидрохлорида, 0.028 г (0.7 ммоль) гидроксида натрия и 0.1 г (0.35 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-она **6в**. Выход 0.058 г (64%), бежевые кристаллы, т. пл. 163-165°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 303.0661 [M]<sup>+</sup>. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 303.0705.

### 3.5 Продукты взаимодействия с бинуклеофильными реагентами

**2-Фенилхиноксалин 22а**

**Метод А.** Из 1-фенил-3-нитро-проп-2-ен-1-она. К раствору 0.15 г (1.41 ммоль) *o*-фенилендиамин в 10 мл EtOAc прикапывали раствор 0.2 г (1.13 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4а** в 10 мл EtOAc и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, осадок отфильтровывали. Выход 0.121 г (53%), бесцветные кристаллы, т. пл. 108-110°C (петр. эфир). Найдено,  $m/z$ : 207.0918 [M]<sup>+</sup>. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 207.0844.

**Метод Б.** Из 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она. К раствору 0.168 г (1.56 ммоль) *o*-фенилендиамин в 5 мл безводного бензола

прикапывали раствор 0.2 г (0.78 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-ен **6a** в 5 мл безводного бензола и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, осадок отфильтровывали. Выход 0.066 г (45%), бесцветные кристаллы, т. пл. 108-110°C (петр. эфир).

Проба смешения образцов, полученных по методам А и Б, депрессии температуры плавления не дает.

#### *6,7-Дихлор-2-фенилхиноксалин 226*

**Метод А.** Из 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она. К раствору 0.1 г (0.57 ммоль) 3,4-дихлор-*o*-фенилендиамин в 5 мл EtOH прикапывали раствор 0.1 г (0.57 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4a** в 5 мл EtOH, затем добавляли 1 каплю уксусной кислоты и кипятили 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 0.085 г (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 158-159°C (петр. эфир). Найдено, *m/z*: 275.0131 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 275.0065.

**Метод Б.** Из 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она. Получали аналогично методике **Б**, использованной для синтеза соединения **21a** из 0.2 г (0.78 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6a** и 0.279 г (1.56 ммоль) и 3,4-дихлор-*o*-фенилендиамин. Выход 0.2 г (92%), бесцветные кристаллы, т. пл. 159-160°C (петр. эфир).

Проба смешения образцов, полученных по методам А и Б, депрессии температуры плавления не дает.

#### *1-Фенил-3-((2-гидроксифенил)амино)проп-2-ен-1-он 23a*

К раствору 0.092 г (0.85 ммоль) *o*-аминофенола в 7 мл EtOAc прикапывали раствор 0.15 г (0.85 ммоль) 3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **4a** в 8 мл EtOAc и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали *i*-PrOH, осадок отфильтровывали. Выход 0.0196 г (97%), желтые кристаллы, т. пл. 205-207°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 240.1018 [M]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 240.0946.

*1-(4-Бромфенил)-3-((2-гидроксифенил)амино)проп-2-ен-1-он 23б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **23а** из 0.043 г (0.39 ммоль) *o*-аминофенола и 0.1 г (0.39 ммоль) 3-нитро-1-(4-бромфенил)проп-2-ен-1-она **4г**. Выход 0.047 г (82%), желтые кристаллы, т. пл. 245°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 318.0124 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 318.0051.

*2-Фенил-3-(нитрометил)-3,4-дигидро-2H-бензо[b][1,4]оксазин-2-ол 24а*

К раствору 0.085 г (0.78 ммоль) *o*-аминофенола в 5 мл этилацетата прикапывали раствор 0.1 г (0.39 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а** в 5 мл этилацетата и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали водой, осадок отфильтровывали. Выход 0.092 г (84%), желтые кристаллы, т. пл. 143-145°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 285.0832 [M]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 285.0797.

*2-(4-Метилфенил)-3-(нитрометил)-3,4-дигидро-2H-бензо[b][1,4]оксазин-2-ол 24б*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **24а** из 0.08 г (0.74 ммоль) *o*-аминофенола и 0.1 г (0.37 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **6б**. Выход 0.1 г (90%), бесцветные кристаллы, т. пл. 167-168°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 299.1012 [M]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 299.0954.

*2-Фенил-3-(нитрометил)-3,4-дигидро-2H-бензо[b][1,4]тиазин-2-ол 25*

К раствору 0.095 г (0.78 ммоль) *o*-аминотиофенола в 5 мл этилацетата прикапывали раствор 0.1 г (0.39 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6а** в 5 мл этилацетата. Раствор выдерживали 2 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, сырой остаток обрабатывали *i*-PrOH, осадок отфильтровывали. Выход 0.075 г (68%), желтые кристаллы, т. пл. 136-138°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 302.0594 [M]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 301.0569.

*6-(Нитрометилен)-5-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиразин 26a*

К раствору 0.09 г (1.56 ммоль) этилендиамина в 10 мл ацетонитрила прикапывали раствор 0.2 г (0.78 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6a** в 10 мл ацетонитрила и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровали. Маточный раствор упаривали и осмоленный остаток обрабатывали этилацетатом, получая дополнительное количество кристаллического вещества. Выход 0.15 г (88%), бесцветные кристаллы, т. пл. 85-87°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 217.0914 [M]<sup>+</sup>. C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 218.0851.

*6-(Нитрометилен)-5-(4-метилфенил)-1,2,3,6-тетрагидропиразин 26b*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **26a** из 0.044 г (0.74 ммоль) этилендиамина и 0.1 г (0.37 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **6b**. Выход 0.076 г (89%), бесцветные кристаллы, т. пл. 130-132°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 232.1026 [M]<sup>+</sup>. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 232.1008.

*3-(Нитрометилен)-2-фенилморфолин-2-ол 27a*

К раствору 0.095 г (1.56 ммоль) аминоэтанола в 10 мл ацетонитрила прикапывали раствор 0.2 г (0.78 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **6a** в 10 мл ацетонитрила и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровали. Маточный раствор упаривали и осмоленный остаток обрабатывали этилацетатом, получая дополнительное количество кристаллического вещества. Выход 0.21 г (90%), бесцветные кристаллы, т. пл. 78-80°C (*i*-PrOH). Найдено, *m/z*: 237.0840 [M]<sup>+</sup>. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 237.0797.

*3-(Нитрометилен)-2-(4-метилфенил)морфолин-2-ол 27b*

Получали по методике, использованной для синтеза соединения **27a** из 0.068 г (1.1 ммоль) аминоэтанола и 0.15 г (0.55 ммоль) 3-бром-3-нитро-1-(4-метилфенил)проп-2-ен-1-она **6b**. Выход 0.08 г (62%), бесцветные кристаллы,

т. пл. 108-110°C (*i*-PrOH). Найдено,  $m/z$ : 251.1006 [M]<sup>+</sup>. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.  
Вычислено,  $m/z$ : 251.0954.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования:

1. Осуществлен синтез нитропропенонов и ранее неизвестных представителей бромнитропропенонов, которые существуют в твердой фазе и в растворе в виде *E-s-цис*- и *Z-s-цис*-изомеров соответственно.
2. Показано, что при взаимодействии исследуемых соединений с представителями циклических СН-кислот первоначальная атака С<sup>2</sup> атома нитропропеноновой системы приводит к образованию аддуктов Михаэля, а реакции бромнитропропенонов идут более глубоко, приводя к образованию конденсированных фурановых и нитроспироциклопропановых структур.
3. Установлено, что в реакциях нитро- и бромнитропропенонов с замещенными гидразинами первоначально образующиеся *аза*-аддукты Михаэля под действием основания отщепляют азотистую кислоту или бромоводород, соответственно, и превращаются в гидразоны α-дикетонов. Установлено, что полученные бензоилгидразоны, содержащие нитрогруппу, существуют в растворе в виде смеси иминной и енаминной форм.
4. При взаимодействии исследуемых соединений с представителями алифатических и ароматических бинуклеофилов первоначально образующиеся С<sup>2</sup>-аддукты трансформируются в шестичленные гетероциклические структуры ряда хиноксалина, бензотиазина, пиперазина и морфолина.
5. Обнаружено, что реакция нитропропенонов с *о*-аминофенолом протекает с образованием продукта нуклеофильного винильного замещения.
6. Осуществлено прогнозирование *in silico* биологически активных свойств полученных соединений, выявлен ряд перспективных общих и некоторых специфических возможных активностей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Advances in Catalytic Asymmetric Construction of Quaternary Stereogenic Centers by Conjugate Addition to  $\beta$ ,  $\beta$ -Disubstituted Nitroalkenes / S. Paladhi., J. Hyun Park, B. Jana, [et al.]. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2023. – Vol. 365. – №. 17. – P. 2789-2817.
2. Visible Light-Mediated Reactions of  $\beta$ -Nitroalkenes/ S. T. Sivanandan, M. J. Jesline, D. K. Nair [et al.] // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – Vol. 12. – №. 1. – P. e202200555.
3. Sivanandan, S. T. Recent advances in the synthetic applications of Morita–Baylis–Hillman and Rauhut–Currier adducts of nitroalkenes / S. T. Sivanandan, D. K. Nair, I. N. N. Namboothiri // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2023. – Vol. 21. – №. 31. – P. 6243-6262.
4. Developments and applications of  $\alpha$ -bromonitrostyrenes in organic syntheses / F. Doraghi, M. M. A, Ashtiani, F. Moradkhani [et al.] // *RSC advances*. – 2024. – Vol. 14. – №. 21. – P. 14835-14846.
5. The synthesis of O/S-heterocycles starting from  $\beta$ -nitrostyrenes: A recent update / C. Li, K. Yin, X. Zhou [et al.] // *Tetrahedron*. – 2023. – Vol. 149. – P. 133717.
6. Взаимодействие арил- $\beta$ -нитровинилкетонов с галогенводородами. Получение изоксазолов / А. Н. Несмеянов, Л. В. Рыбин, М. И. Рыбинская [и др.] // *ХГС*. 1967. №. 5. С. 800-805.
7. Рыбинская, М. И. Синтез арил- $\beta$ -нитровинилкетонов и реакции этих соединений с нуклеофильными реагентами / М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, А. Н. Несмеянов // *Изв. АН. СССР. Сер.хим.* 1963. № 5. С. 899-906
8. Несмеянов, А.Н. О взаимодействии арил- $\beta$ -нитровинилкетонов с анилином / А. Н. Несмеянов, Л. В. Рыбин, М. И. Рыбинская // *Изв. АН. СССР. Сер.хим.* 1965. №. 8. С. 1382-1388.
9. Несмеянов, А.Н. Изучение влияния природы уходящей группы при замещении. Реакции  $\beta$ -замещенных фенилвинилкетонов с азид-ионом /

- А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская // Доклады АН. СССР. 1966. Т. 170. №. 3. С. 600-603.
10. DBU Promoted Polysubstituted Arene Formation via a Michael Addition/Cyclization/Elimination Cascade Reaction / G. Bai, Y. Yang, X. Wang [et al.] // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – №. 23. – P. 8167.
11. Diels–Alder reaction of  $\beta$ -fluoro- $\beta$ -nitrostyrenes with cyclic dienes / S. A. Ponomarev, R. V. Larkovich, A. S. Aldoshin [et al.] // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – Vol. 17. – №. 1. – P. 283-292.
12. Highly Chemoselective [2+ 1] Annulation of  $\alpha$ -Alkylidene Pyrazolones with  $\alpha$ -Bromonitroalkenes: Synthesis of Pyrazolone-Based Vinylcyclopropanes and Computational Studies / Y. J. Zhong, T. Qi, Y. L. Ji [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – Vol. 86. – №. 3. – P. 2582-2592.
13. Luis-Barrera, J. One-Pot Asymmetric Synthesis of Cyclopropanes with Quaternary Centers Starting From Bromonitroalkenes under Aminocatalytic Conditions / J. Luis-Barrera, R. Mas-Ballesté, J. Aleman // *ChemPlusChem*. – 2015. – Vol. 80. – №. 11. – P. 1595-1600.
14. Diels-Alder Reaction of  $\beta$ -Fluoro- $\beta$ -nitrostyrenes. Synthesis of Mono-fluorinated Six-Membered Derivatives / R. V. Larkovich, S. A. Ponomarev, A. S. Aldoshin [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 2020. – №. 17. – P. 2479-2492.
15. Basicity-Controlled [3+ 2] Cyclization of 3-Hydroxyquinolin-ones and  $\beta$ -Chlorinated Nitrostyrenes / J. Wu, F. Hu, G. Bai [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – Vol. 26. – №. 22. – P. e202300218.
16. Barton–Zard Reaction of  $\beta$ -Fluoro- $\beta$ -nitrostyrenes — a Selective Route to Functionalized 4-Fluoropyrroles / R. V. Larkovich, V. E. Shambalova, S. A. Ponomarev [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – Vol. 88. – №. 14. – P. 10122-10136.
17. Regioselective [3+ 2] cycloaddition of di/trifluoromethylated hydrazonoyl chlorides with fluorinated nitroalkenes: a facile access to 3-di/trifluoroalkyl-

- 5-fluoropyrazoles / N. Zhang, H. Ma, C.W. Cheung [et al.] // *Org. Biomol. Chem.* 2023. Vol. 21. P. 5040.
18. Enantioselective synthesis of 2, 3-dihydrofurans using a bifunctional quinine/squaramide organocatalyst / Z. D. Susam, M. Bozdemir, G. Gündoğdu [et al.] // *New Journal of Chemistry.* – 2022. – Vol. 46. – №. 2. – P. 599-606.
19. A mild one-pot synthesis of 2-iminothiazolines from thioureas and 1-bromo-1-nitroalkenes / Y., Xu, X. Ge, Y. Zhang [et al.] // *RSC advances.* – 2021. – Vol. 11. – №. 4. – P. 2221-2225.
20. Regioselective synthesis of 4-fluoro-1, 5-disubstituted-1, 2, 3-triazoles from synthetic surrogates of  $\alpha$ -fluoroalkynes / S. Jana, S. Adhikari, M. R. Cox [et al.] // *Chemical Communications.* – 2020. – Vol. 56. – №. 12. – P. 1871-1874.
21. E-Combretastatin and E-resveratrol structural modifications: Antimicrobial and cancer cell growth inhibitory  $\beta$ -E-nitrostyrenes / R. K. Pettit, G. R. Pettit, E. Hamel [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* – 2009. – Vol. 17. – №. 18. – P. 6606-6612.
22. A pipeline for screening small molecules with growth inhibitory activity against *Burkholderia cenocepacia* / C. Selin, M. S. Stietz, J. E. Blanchard [et al.] // *PLoS One.* – 2015. – Vol. 10. – №. 6. – P. e0128587.
23. Cytotoxicity in vitro and preliminary antitumor activity in vivo of a novel organotin compound / F. Barbieri, M. Viale, F. Sparatore [et al.] // *Anticancer Research.* – 2000. – Vol. 20. – №. 2A. – P. 977-980.
24. Synthesis and pharmacological evaluation of novel  $\beta$ -nitrostyrene derivatives as tyrosine kinase inhibitors with potent antiplatelet activity / W. Y. Wang, P. W. Hsieh, Y. C. Wu [et al.] // *Biochemical pharmacology.* – 2007. – Vol. 74. – №. 4. – P. 601-611.
25.  $\alpha$ -Iodonitroalkenes as Potential Antifungal and Antitubercular Agents / R., Pamarthi, R. Kumar, C. S. Sankara [et al.] // *ChemistrySelect.* – 2020. – Vol. 5. – №. 39. – P. 12272-12277.

26. Biological evaluation and SAR analysis of novel covalent inhibitors against fructose-1, 6-bisphosphatase / X. Han, Y. Huang, L. Wei [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2020. – Vol. 28. – №. 18. – P. 115624.-
27. Synthesis and biological evaluation of novel inhibitors against 1, 3, 8-trihydroxynaphthalene reductase from *Magnaporthe grisea* / H. Chen, X. Han, N. Qin [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2016. – Vol. 24. – №. 6. – P. 1225-1230.
28. Sadikov, K. D. Preparation of 2-Benzoyl-1-bromo-1-nitroethene / K. D. Sadikov, K. M. Litovchenko, S. V. Makarenko // *Russian journal of organic chemistry*. – 2004. – Vol. 40. – №. 8. – P. 1219-1220.
29. Методы синтеза 3-нитроалкенонов и 3-нитроалкеноатов / В. М. Берестовицкая, С. В. Макаренко, К. Д. Садиков [и др.] // *Известия Российского государственного педагогического университета им. АИ Герцена*. – 2007. – Т. 8. №. 38. – С. 59-71.
30. From nature, through chemical synthesis, toward use in agriculture: Oryzoxymycin case study / R. N. Bwire, R. R. Majinda, I. B. Masesane [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2009. – Vol. 81. – №. 1. – P. 105-112.
31. Itoh, K. Concerted and stepwise mechanisms in the Diels Alder and Michael reactions of furans with methyl 3-nitroacrylate Experimental and theoretical studies / K. Itoh, K. Kitoh, S. Kishimoto // *Canadian journal of chemistry*. – 2006. – Vol. 84. – №. 3. – P. 392-406.
32. Hassner, A. Iodine nitrate / A. Hassner // *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. – 2001.
33. The oxanorbornene approach to 3-hydroxy, 3, 4-dihydroxy and 3, 4, 5-trihydroxy derivatives of 2-aminocyclohexanecarboxylic acid / I. B. Masesane, A. S. Batsanov, J. A. Howard [et al.] // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2006. – Vol. 2. – №. 1. – P. 9.

34. Methyl (E)-3-Nitroacrylate: 2-Propenoic acid, 3-nitro-, methyl ester (E) / J. E. McMurry, J. H. Musser, I. Fleming [et al.] // *Organic Syntheses*. – 2003. – P. 799-799.
35. Diastereo- and enantioselective conjugate addition of  $\alpha$ -ketoesters to nitroalkenes catalyzed by a chiral Ni (OAc)<sub>2</sub> complex under mild conditions / A. Nakamura, S. Lectard, D. Hashizume [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – №. 12. – P. 4036-4037.
36. Mukherjee, S. [4+ 2] Cycloaddition reactions catalyzed by a chiral oxazaborolidinium cation. Reaction rates and diastereo-, regio-, and enantioselectivity depend on whether both bonds are formed simultaneously / S. Mukherjee, E. J. Corey // *Organic Letters*. – 2010. – Vol. 12. – №. 5. – P. 1024-1027.
37. Ballini, R. Nitroalkanes and ethyl glyoxalate as common precursors for the preparation of both  $\beta$ -keto esters and  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated esters / R. Ballini, D. Fiorini, A. Palmieri // *Tetrahedron letters*. – 2004. – Vol. 45. – №. 38. – P. 7027-7029.
38. Synthesis and Biological Analysis of Anti-addiction Effect and Hepatotoxicity of Two Baclofen Analogues Complexed with  $\beta$ -Cyclodextrin / A. Keniche, I. El Ouar, I. Zeghina [et al.] // *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*. – 2022. – Vol. 25. – №. 1. – P. 187-196.
39. Inverse hydride shuttle catalysis enables the stereoselective one-step synthesis of complex frameworks / I. Klose, G. Di, D. Mauro, Kaldre [et al.] // *Nature Chemistry*. – 2022. – Vol. 14. – №. 11. – P. 1306-1310.
40. Ji, Y. Effective Nitration of Anilides and Acrylamides by tert-Butyl Nitrite / Y. F. Ji, H. Yan, Q. B. Jiang // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 2015. – №. 9. – P. 2051-2060
41. Choudhury, A. R. Nitro-enabled catalytic enantioselective formal umpolung alkenylation of  $\beta$ -ketoesters / A. R. Choudhury, M. S. Manna, S. Mukherjee // *Chemical Science*. – 2017. – Vol. 8. – №. 9. – P. 6686-6690.

42. Applications of the Chiral Auxiliaries DIOZ and TRIOZ for Conjugate Additions and Comparison with Other Auxiliaries / H. Sprecher, S. Pletscher, M. Möri [et al.] // *Helvetica Chimica Acta*. – 2010. – Vol. 93. – №. 1. – P. 90-110.
43. Rabêlo, W. F. Synthesis of novel 1, 4 naphthoquinone-based molecules by an Ugi-type four-component reaction / W. F. Rabêlo, R. Echemendía // *Synthetic Communications*. – 2019. – Vol. 49. – №. 4. – P. 515-521.
44. Liu, R. A new method for the biomimetic synthesis of 2-hydroxy-3-amino-1, 4-naphthoquinone / R. Liu, H. Li, W. Y. Ma // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 781. – P. 287-290.
45. Allylic C–H Activations Using Cu (II) 2-Quinoxalinol Salen and tert-Butyl Hydroperoxide / Y. Li, T. B. Lee, T. Wang [et al.] // *The Journal of organic chemistry*. – 2012. – Vol. 77. – №. 10. – P. 4628-4633.
46. Zhao, Y. An unprecedented method for the generation of tert-butylperoxy radical using DIB /TBHP protocol: Solvent effect and application on allylic oxidation/ Y. Zhao, Y. Y. Yeung // *Organic Letters*. – 2010. – Vol. 12. – №. 9. – P. 2128-2131.
47. Xiao, X. Dearomatization of Electron-Deficient Phenols to ortho-Quinones: Bidentate Nitrogen-Ligated Iodine (V) Reagents / X. Xiao, N. S. Greenwood, S. E. Wengryniuk // *Angewandte Chemie*. – 2019. – Vol. 131. – №. 45. – P. 16327-16333.
48. de Carvalho, R. L. Combination of Aryl Diselenides/Hydrogen Peroxide and Carbon-Nanotube/Rhodium Nanohybrids for Naphthol Oxidation: An Efficient Route towards Trypanocidal Quinones / R. L. de Carvalho, G. A. Jardim, A. C. Santos // *Chemistry–A European Journal*. – 2018. – Vol. 24. – №. 57. – P. 15227-15235.
49. Highly efficient metal-free nitrogen-doped nanocarbons with unexpected active sites for aerobic catalytic reactions / Y. Lin, Z. Liu, Y. Niu [et al.] // *ACS nano*. – 2019. – Vol. 13. – №. 12. – P. 13995-14004.

50. Садигов, К.Д. 3-Бром-3-нитропропенаты и -пропеноны: синтез, строение и реакции с N-, O- и S-нуклеофилами: дис. канд. Химм наук: 02.00.03. - СПб., 2005. - 186 с.
51. Overcoming the Usual Reactivity of  $\beta$ -Nitroenones: Synthesis of Polyfunctionalized Homoallylic Alcohols and Conjugated Nitrotriene Systems / L. Yuan, L. Kachalova, M. E. Khan [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – Vol. 88. – №. 7. – P. 4770-4777.
52. Li, Y. Formal Asymmetric  $\alpha$ -Alkenylation of Aldehydes and the Synthetic Application toward Forming  $\alpha$ -exo-Methylene- $\gamma$ -butyrolactones and Skipped Dienes / Y. Li, L. Ibsen, K. A. Jørgensen // *Organic Letters*. – 2017. – Vol. 19. – №. 5. – P. 1200-1203.
53. New Synthesis of Polyfunctionalized 2-Alkyl-1, 4-diketones / A. Palmieri, S. Gabrielli, S. Sampaolesi [et al.] // *Synlett*. – 2015. – Vol. 26. – №. 9. – P. 1207-1212.
54. A new valuable synthesis of polyfunctionalized furans starting from  $\beta$ -nitroenones and active methylene compounds / E. Chiurchiù, S. Gabrielli, R. Ballini [et al.] // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – №. 24. – P. 4575.
55. Catalytic Asymmetric Friedel–Crafts/Protonation of Nitroalkenes and N-Heteroaromatics / T. Arai, A. Awata, M. Wasai [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 76. – №. 13. – P. 5450-5456.
56. Manickam, G. A new C<sub>2</sub>-symmetric heterobimetallic complex as a promoter for asymmetric Michael addition reactions / G. Manickam, G. Sundararajan // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1997. – Vol. 8. – №. 13. – P. 2271-2278.
57. Regio- and enantioselective conjugate addition of  $\beta$ -nitro  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carbonyls to construct 3-alkenyl disubstituted oxindoles / C. He, X. Tang, X. He [et al.] // *Chinese Chemical Letters*. – 2023. – Vol. 34. – №. 1. – P. 107487.
58. The acid-promoted reaction of ethyl linoleate with nitrite. New insights from <sup>15</sup>N-labelling and peculiar reactivity of a model skipped diene / A.

- Napolitano, O. Crescenzi, E. Camera [et al.] // *Tetrahedron*. – 2002. – Vol. 58. – №. 25. – P. 5061-5067.
59. Intramolecular interactions in nitroamines studied by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N and <sup>17</sup>O NMR spectral and quantum chemical methods / R. Gawinecki, E. Kolehmainen, R. Dobosz [et al.] // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2014. – Vol. 11. – P. 17-25.
60. Kozerski, L., Molecular processes in 2-nitroenamines studied as neutral molecules and under cationic and anionic activation conditions; <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR / L. Kozerski, A. Krówczyński // *Magnetic resonance in chemistry*. – 1987. – Vol. 25. – №. 1. – P. 46-52.
61. Studies on the Stereochemistry of 2-(Nitromethylidene)-Heterocycles / S. Rajappa, K. Nagarajan, K. Venkatesan [et al.] // *Helvetica chimica acta*. – 1984. – Vol. 67. – №. 7. – P. 1669-1680.
62. Alkyl 3-nitroacrylates: Synthesis and reactions with cyclohexane-1, 3-diones and Meldrum's acid / V. V. Pelipko, S. V. Makarenko, R. I. Baichurin [et al.] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 53. – P. 1799-1808.
63. Preparation of 2-Benzoyl-1-bromo-1-nitroethene / K. D. Sadikov, K. M. Litovchenko, S. V. Makarenko [et al.] // *Russian journal of organic chemistry*. – 2004. – Vol. 40. – №. 8. – P. 1219-1220.
64. Ethyl 3-halo-3-nitroacrylates: synthesis and reactions with primary aromatic amines / M. A. Kuritsyna, V. V. Pelipko, O. N. Kataeva [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2021. – Vol. 70. – P. 1605-1612.
65. Miller, D. B. Stereochemistry of thermal isomerization of 1, 3-dinitro-2, 4-diphenylcyclobutenes and 1, 3-dinitro-2, 4-diphenylbutadienes. Cis, trans isomerism of. beta. -nitrostyrenes / D. B. Miller, P. W. Flanagan, H. Shechter // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1976. – Vol. 41. – №. 12. – P. 2112-2120.
66. Alkyl 3-Nitroacrylates in the Reactions with Heterocyclic CH Acids / V. V. Pelipko, M. A. Kuritsyna, R. I. Baichurin [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2020. – Vol. 90. – P. 1398-1402.

67. Нейланд, О. Я. Циклические  $\beta$ -дикетоны / О. Я. Нейланд, ред. Г. Ванага. – Рига: АН Латв. ССР, 1961. – 41 с.
68. Трухин, Е. В.  $\beta$ ,  $\beta$ -Динитростирола в реакциях с циклогексан-1,3-диолами / Е. В. Трухин, Е. А. Шеремет, В. М. Берестовицкая // Известия РАН, Серия химическая. – 2009. – Вып. 10. – С. 1973-1976.
69. Геминально активированные  $\beta$ -нитростирола в реакциях с циклическими  $\beta$  дикетонами / В. М. Берестовицкая, Р. И. Байчурин, Л. В. Байчурина [и др]. // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83. – №. 9. – С. 1538-1546
70. Optimization of the Synthesis of Benzo [b] furan-3-carboxylates Based on Alkyl 3-Bromo-3-nitroacrylates / V. V. Pelipko, R. I. Baichurin, E. V. Kondrashov [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2021. – Vol. 91. – P. 167-172.
71. A convenient synthesis of furo [3, 2-c] pyran-3-carboxylates from 3-bromo-3-nitroacrylates / V. V. Pelipko, R. I. Baichurin, K. A. Lyssenko [et al.] // Mendeleev Communications. – 2022. – Vol. 32. – №. 4. – P. 454-456.
72. New spiro-fused 2-nitrocyclopropanecarboxylates: Synthesis and structure / V. V. Pelipko, R. I. Baichurin, K. A. Lyssenko [et al.] // Mendeleev Communications. – 2023. – Vol. 33. – №. 4. – P. 451-454.
73. Kryshthal, G. V. Synthesis of cyclopropane-1, 1, 2, 2-tetracarboxylic acid derivatives from aldehydes and CH-acids in the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Bu<sub>n</sub>4 NPF<sub>6</sub>/toluene heterogeneous system / G. V. Kryshthal, G. M. Zhdankina, S. G. Zlotin // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – Vol. 60. – P. 2286-2290.
74. Structure determination of organic compounds / E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter [et al.] // Berlin: Springer-Verlag. – 2000. – P. 161-243.
75. Особенности взаимодействия алкил-3-бром-3-нитроакрилатов с замещенными гидразинами. Синтез N'-замещенных гидразонов алкил-3-нитропируватов / В. В. Пелипко, К. А. Гомонов, И. А. Литвинов [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 4. С. 740-749.

76. Semicarbazones of alkyl 3-nitropyrates: synthesis and structural features / V. V. Pelipko, I. A. Pilipenko, K. A. Gomonov [et al.] // *Mendeleev Communications*. 2023. Vol. 33. N 5. P. 723-725.
77. 3-(Nitromethyl)-3, 4-dihydroquinoxalin-2 (1 H)-ones: synthesis and structure / V. V. Pelipko, S. V. Makarenko, V. M. Berestovitskaya [et al.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2016. – Vol. 52. – P. 574-577.
78. Synthesis of nitromethyl-, N-methylindolyl-, or N-methylindolylnitromethyl-substituted 1, 4-benzothiazin (diazin) ones and 3-methyl-1, 4-benzoxazinones from alkyl 3-nitroacrylates / V. V. Pelipko, R. I. Baichurin, R. P. Kustin [et al.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2018. – Vol. 54. – P. 729-735.
79. Rappoport, Z. Nucleophilic Vinilic Substitution. A Single- or Multi-Step Process? / Z. Rappoport // *Acc.Chem.Res.* - 1981. - Vol. 14, № 1. - P. 7-15.
80. Шаинян, Б.А. Реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения у винильного центра / Б.А. Шаинян // *Усп. химии*. - 1986. - Т. 55, вып. 6. - С. 942-973.
81. Садиков, К. Д. Алкил-3-бром-3-нитроакрилаты – удобные строительные блоки для конструирования бензоконденсированных шестичленных N, N-, N, O- и пятичленных O, O-гетероциклов / К. Д. Садиков, Р. И. Байчурин // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2018. – Т. 54. – №. 5. – С. 502-507.
82. Пелипко, В. В. Нитрометиленсодержащие пиперазины и морфолины: синтез и строение / В. В. Пелипко, Р. И. Байчурин, К. А. Лысенко // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2023. – Т. 59. – №. 4/5. – С. 322-326.
83. Осипов, О. А., Минкин, В. И., Гарновский, А. Д. Справочник по дипольным моментам. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ВШ, 1971. 414 с.
84. Грибов, Л. А., Попов, Е. М. Валентно-оптическая схема и теоретические исследования интенсивностей и поляризаций в спектрах

- поглощения основных колебаний многоатомных молекул // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. Вып. 4. С.761 – 763.
- 85.Ишмаева, Э. А., Зимин, М. Г., Галеева, Р. М., Пудовик, А. Н. Дипольные моменты фосфорорганических соединений. Сообщение 2. Бензоилфосфонаты, бензоилфосфинаты и окиси бензоил-фосфинов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 3. С. 538 – 543.
- 86.M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09; Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009
- 87.Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke //The Journal of chemical physics. – 1993. – Vol. 98. – №. 7. – P. 5648-5652.
- 88.Perdew, J. P. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system / J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang // Physical review B. – 1996. – Vol. 54. – №. 23. – P. 16533.
- 89.McLean, A. D. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z= 11–18 / A. D. McLean, G. S Chandler // The Journal of chemical physics. – 1980. – Vol. 72. – №. 10. – P. 5639-5648.

- 90.Cossi, M. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani [et al.] // *Journal of computational chemistry*. – 2003. – Vol. 24. – №. 6. – P. 669-681.
- 91.APEX2 Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solutions, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
- 92.Sheldrick, G.M., SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonis, 1990 - 2004.
- 93.Sheldrick, G. M. SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination/ G. M. Sheldrick // *Foundations of Crystallography*. – 2015. – Vol. 71. – №. 1. – P. 3-8.
- 94.Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // *Crystal Structure Communications*. – 2015. – Vol. 71. – №. 1. – P. 3-8.
- 95.Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update / L. J. Farrugia // *Applied Crystallography*. – 2012. – Vol. 45. – №. 4. – P. 849-854.
- 96.Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors / A. L. Spek // *Crystal Structure Communications*. – 2015. – T. 71. – №. 1. – C. 9-18.
- 97.Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction / C. F. Macrae, I. Sovago, S. J Cottrell [et al.] // *Applied Crystallography*. – 2020. – Vol. 53. – №. 1. – P. 226-235.
- 98.Adyukov, I. S. Synthesis of condensed furan structures based on 1-aryl-3-bromo-3-nitropropenones / I. S Adyukov, V. V. Pelipko, I. A Litvinov [et Al.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2024. – Vol. 60. – №. 9/10. – P. 1-6.
- 99.Oxidation of aryl and heteroaryl methyl ketone to aryl and heteroarylglyoxals by using CuCl 2-DMSO / P. D. Lokhande, S. R.

- Waghmare, H. Gaikwad [et al.] // Indian Journal of Chemistry – 2013. – Vol. 52B. – P. 300-305.
100. Mahato, S. B. A New Synthetic Route to Aromatic Glyoxals / S. B. Mahato, G. Podder, S. K. Maitra // ChemInform. – 1987. – Vol. 18. – No. 21. P. 1263
101. De Meester, J. W. The oxidation of 6-and 7-aryl-4 (3h)-pteridinones by immobilized arthrobacter M-4 cells containing xanthine oxidase / J. W. De Meester, H. C. Van Der Plas, W. J. Middelhoven // Journal of heterocyclic chemistry. – 1987. – Vol. 24. – No. 2. – P. 441-451.
102. Adyukov, I. S. 1-Aryl-3-nitro-and 3-Bromo-3-nitroprop-2-en-1-ones: Synthesis and Structural Features / I. S. Adyukov, V. V. Pelipko, R. I. Baichurin [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – Vol. 94. – No. 3. – P. 497-507.