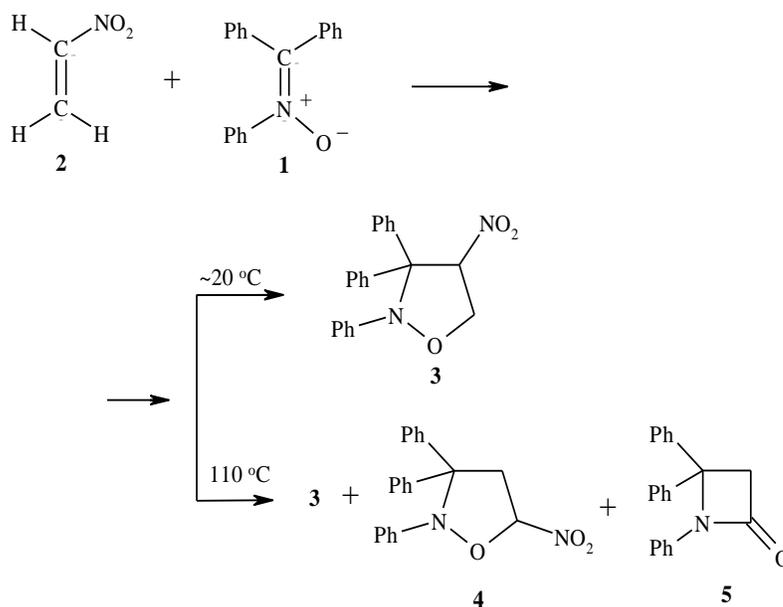


К ВОПРОСУ О РЕГИОНАПРАВЛЕННОСТИ РЕАКЦИИ [2+3]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ТРИФЕНИЛНИТРОНА К НИТРОЭТЕНУ

Ключевые слова: нитроалкены, нитроны, [2+3]-циклоприсоединение, регио-селективность.

В работе [1] сообщается, что при комнатной температуре [2+3]-цикло-присоединение трифенилнитрона (**1**) к нитроэтену (**2**) приводит к 4-нитро-2,3,3-трифенилизоксазолидину (**3**), а при температуре 110 °С образуется смесь соединений, состоящая из упомянутого нитроизоксазолидина **3**, 5-нитро-2,3,3-трифенилизоксазолидина (**4**) и 2,3,3-трифенилазетидинона (**5**) в соотношении ~1:1:0.5. Следует, однако, отметить, что из перечисленных соединений только изоксазолидин **3** был изолирован в индивидуальном виде. Соединения, признанные авторами работы изоксазолидином **4** и азетидиноном **5**, были выделены из послереакционной массы с помощью колоночной хроматографии в виде смеси, поэтому доказательства их строения нельзя считать вполне достоверными.



Поскольку ранее нами было показано, что в реакциях нитрона **1** с другими сопряженными нитроалкенами (1-нитропропен-1 [2, 3], 1-нитро-3,3,3-трихлорпропен-1 [3, 4], 2-метоксикарбонил-1-нитроэтен [3]) 5-нитро-изоксазолидины вовсе не образуются, а соответствующие 4-нитроизоксазолидины являются практически единственными гетероциклическими

продуктами реакции, представленная температурная зависимость регио-направленности показалась нам дискуссионной. Поэтому мы воспроизвели эксперимент, представленный в работе [1]. В первую очередь, с помощью ВЭЖХ мы изучили ход реакции при комнатной температуре. Как следовало ожидать, в реакционной смеси, независимо от прогресса реакции, был обнаружен только один продукт, для которого на основании элементного анализа и спектральных данных установлено строение нитроизоксазолидина **3** ($R_f = 11.7$ мин). Мониторинг реакции при температуре 110 °С показал, что при повышенной температуре циклоприсоединение нитрона **1** к нитроалкену **2** также приводит к одному циклоаддукту, которым оказался тот же нитроизоксазолидин **3**. Наряду с ним в небольших количествах образуется бензофенон ($R_f = 8.4$ мин). Отдельными экспериментами нами

было показано, что нитроизоксазолидин **3** термически неустойчивое соединение. В условиях реакции он постепенно разлагается с образованием, главным образом, исходных веществ. Воспроизводящийся таким способом нитроэтен при повышенной температуре полимеризуется [3, 5]. Одновременно медленному превращению в бензо-фенон [6, 7] подвергается нитрон **1**. Его присутствие в реакционной смеси подтверждают анализы ВЭЖХ.

Таким образом, наши исследования показали, что циклоприсоединение нитрона **1** к нитроалкену **2** независимо от температурного режима реакции протекает региоселективно. Фракция, которую авторы работы [1] изолировали из послереакционной массы, содержала, скорее всего, нитро-изоксазолидин **3** и бензофенон, загрязненные олигомерами нитроэтена, а не предполагаемый ими нитроизоксазолидин **4** и азетидинон **5**. Присутствие бензофенона вызвало в ИК спектре появление полосы валентных колебаний связи C=O (ν 1750 cm^{-1}), которую авторы работы [1] приняли за признак присутствия азетидинона **5**.

Следует подчеркнуть, что наблюдаемая региоселективность реакции хорошо коррелирует с диаграммой взаимодействия ГМО субстратов [8].

Мониторинг реакций и контроль за индивидуальностью соединений осуществлялись с помощью жидкостного хроматографа фирмы Knauer (детектор УФ Smartline 2500, колонка Lichrospher 100-10 RP18 4 × 240 мм, элюент 50% (объемных) ТГФ, скорость подачи элюента – 1.3 $\text{cm}^3/\text{мин}$, $\lambda = 254$ нм). Температуры плавления определялись на аппарате Voetius РНМК-05. ИК спектр зарегистрирован на приборе Bio-Rad FTS 175 С в таблетках КВг, спектр ЯМР ^1H – на спектрометре Tesla BS-567С (80 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектр электронного удара записан на приборе Varian MAT-112 (энергия ионизирующего излучения 70 эВ), УФ спектр – на аппарате Specord 75. Элементный анализ выполнен на СНN-анализаторе PE-2400 фирмы Perkin–Elmer.

Трифенилнитрон 1 и нитроэтен 2 получали по известным методикам [9, 10].

4-Нитро-2,3,3-трифенилизоксазолидин (3). Т. разл. 132–135 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1562 и 1374 (NO_2); 932 и 918 (изоксазол. кольцо). УФ спектр (MeOH), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 211 (4.29), 243 (3.80). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.08 (1H, д. д., $J = 5.6$, $J = 7.6$, H-4); 5.11 (1H, д. д., $J = 5.6$, $J = 10.0$, H-5); (1H, д. д., $J = 7.6$, $J = 10.0$, H-5'). Масс спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 346 $[\text{M}]^+$ (50), 273 $[\text{M} - \text{H}_2\text{C}=\text{CHNO}_2]$ (29), 257 $[\text{M} - \text{O}-\text{H}_2\text{C}=\text{CHNO}_2]$ (5), 180 $[\text{M} - \text{O}-\text{H}_2\text{C}=\text{CHNO}_2 - \text{C}_6\text{H}_5]$ (32), 91 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]$ (100). Найдено, %: С 72.82; Н 5.24; N 8.09. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 72.71; Н 5.12; N 8.10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Burdisso, R. Gandolfi, P. Grünanger, *Tetrahedron*, **45**, 5579 (1989).
2. R. Jasiński, M. Kwiatkowska, A. Baranski, *XTC*, 1545 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1334 (2006)].
3. R. Jasiński, *PhD Thesis*, Cracow Univ. of Technol., Kraków, 2004.
4. R. Jasiński, E. Brandel, A. Barański, *Polish J. Chem.*, **78**, 83 (2004).
5. В. В. Перекалин, А. С. Сопова, Э. С. Лепина, *Непредельные нитросоединения*, Москва, 1966.
6. K. Tae-Rin, L. Kwang-II, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **12**, 273 (1991).
7. J. A. Villareal, T. S. Dobashi, E. J. Grubbs, *J. Org. Chem.*, **43**, 1890 (1978).
8. Р. Ясиньски, А. Ценжковска, А. Любимцев, А. Бараньски, *XTC*, 243 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 206 (2004)].
9. M. Stadinger, M. Miescher, *Helv. Chim. Acta.*, **2**, 568 (1919).
10. G. D. Buckley, C. W. Scaife, *J. Chem. Soc.*, 1417 (1947).

Р. Ясиньски

Краковский политехнический институт
им. Т. Костюшко, 31-155 Краков, Польша
e-mail: radomir@chemia.pk.edu.pl

Поступило 16.09.2008
После доработки 06.04.2009