

3-(2,4-Динитрофенил)гидразоны 5-арилфуран-2,3-дионов 2a–с. Раствор 5 ммоль соответствующей кислоты **1a–с** [3, 4] в 5–7 мл уксусного ангидрида нагревают при 80–90 °С в течение 15–20 мин. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают и промывают эфиром.

3-(2,4-Динитрофенил)гидразон 5-фенилфуран-2,3-диона (2a). Выход 1.63 г (92%). Т. пл. 277–278 °С (разл.). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3215 (NH), 1808 (СО_{лакто}н), 1668, 1638, 1541, 1462. Спектр ЯМР ¹H (80 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 7.15 (1H, с, C₍₄₎H); 7.26–8.67 (8H, гр. с, Ph, C₆H₃); 8.82 (1H, с, NH). Найдено, %: С 53.89; Н 3.14; N 15.64. С₁₆H₁₀N₄O₆. Вычислено, %: С 54.24; Н 2.85; N 15.81.

3-(2,4-Динитрофенил)гидразон 5-п-толилфуран-2,3-диона (2b). Выход 1.71 г (93%). Т. пл. 266–267 °С (разл.). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3223 (NH), 1802 (СО_{лакто}н), 1665, 1632, 1547, 1460. Спектр ЯМР ¹H (80 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 7.13 (1H, с, C₍₄₎H); 7.18–8.62 (7H, гр. с, C₆H₄, C₆H₃); 8.88 (1H, с, NH). Найдено, %: С 55.68; Н 3.43; N 15.07. С₁₇H₁₂N₄O₆. Вычислено, %: С 55.44; Н 3.28; N 15.21.

3-(2,4-Динитрофенил)гидразон 5-п-хлорфенилфуран-2,3-диона (2c). Выход 1.70 г (88%). Т. пл. 284–285 °С (разл.). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3251 (NH), 1791 (СО_{лакто}н), 1644, 1536, 1460. Спектр ЯМР ¹H (80 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 7.22 (1H, с, C₍₄₎H); 7.10–8.55 (7H, гр. с, C₆H₄, C₆H₃); 9.15 (1H, с, NH). Найдено, %: С 49.72; Н 2.50; Cl 8.91; N 14.63. С₁₆H₉ClN₄O₆. Вычислено, %: С 49.44; Н 2.33; Cl 9.12; N 14.41.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Е. Рубцов, В. В. Залесов, *ХГС*, 1130 (2001).
2. А. Е. Рубцов, Р. Р. Махмудов, Н. В. Ковыляева, Н. И. Просьяник, А. В. Бобров, В. В. Залесов, *Хим.-фарм. журн.*, **36**, № 11, 31 (2002).
3. Т. М. Широлина, Е. Н. Козьминых, Н. М. Игидов, В. О. Козьминых, *Перспективы развития естественных наук в высшей школе. Органическая химия. Биологически активные вещества. Новые материалы*. Тр. междунар. науч. конф., Пермский гос. ун-т, Пермь, 2001, **1**, 145.
4. Т. М. Широлина, Автореф. дис. канд. фарм. наук, Пермь, 2002.

В. О. Козьминых, А. О. Беляев, Е. Н. Козьминых

Пермский государственный педагогический
университет, Пермь 614990, Россия
e-mail: kvo@pi.ccl.ru

Поступило в редакцию 03.05.2003

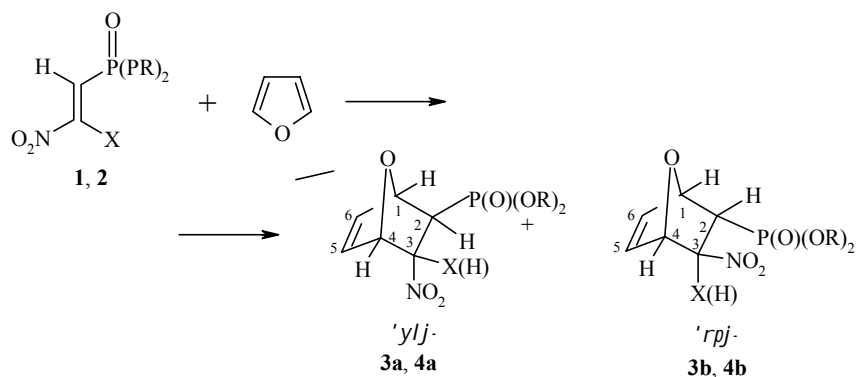
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β-НИТРО- И β-ГАЛОГЕН-β-НИТРОЭТЕНИЛФОСФОНАТОВ С ФУРАНОМ

Ключевые слова: нитроэтиленфосфонаты, фосфорилированные нитро-оксабициклопентены, фуран, диеновый синтез.

Сопряженные нитроалкены, активно вступают в реакцию Дильса–Альдера в качестве диенофилов и широко используются для конструирования фрагментов природных соединений и биологически активных веществ [1–3].

Повышенный интерес к поведению в этих реакциях β -нитроэтенилфосфонатов, в молекулах которых при кратной связи присутствуют одновременно два сильных вицинально расположенных электроно-акцептора – нитро- и фосфорильная функции, связан с их высокой реакционной способностью [4, 5] и возможностью синтеза на их основе новых функционализированных карбо- и гетеробициклических структур, в том числе и кислородсодержащих.

Нами впервые исследовано взаимодействие бис(2-хлорэтил)- β -нитроэтенилфосфонатов **1**, **2** с фураном. Оказалось, что реакция протекает в очень мягких условиях ($\sim 20^\circ\text{C}$, в бензоле) при соотношении нитроалкен-фуран 1:2 и завершается образованием фосфорилированных нитрооксабициклопентенов **3**, **4**. Вещества **3**, **4** выделены с помощью колоночной хроматографии (силикагель Chemapol 100/200, элюенты – хлороформ, эфир) в виде масел, которые представляют собой смесь *эндо*- и *экзо*-стереоизомеров **3a,b**, **4a,b** в соотношении **3a–3b** 3:2; **4a–4b** 3:1.



1–4 R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; **1**, **3a,b** X = H, **2**, **4a,b** X = Br

Состав соединений **3**, **4** подтвержден данными элементного анализа, строение установлено методами ИК и ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии: конфигурационная принадлежность и соотношение *эндо/экзо*-изомеров определены на основе сопоставления значений КССВ (J_{PH} , J_{HN}) и интегральных интенсивностей, а также с привлечением в качестве модельных структур однотипных 3-нитро-4-фенилсульфонил-7-оксабицикло[2.2.1]-5-гептенов с известной конфигурацией [6].

ИК спектры получены на спектрометре ИнфралЮМ ФТ-02 (в CHCl_3 , с 0.1–0.001 моль). Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P (в CDCl_3) зарегистрированы на спектрометре Bruker AC-200 (200 МГц), для спектров ЯМР ^{31}P внешний стандарт – 85% фосфорная кислота. Значения R_f определяли на пластинках Silufol UV-254 в смеси растворителей гексан–ацетон, 3:2, хроматограммы проявляли УФ светом.

Исходные 2-нитро- и 2-бром-2-нитроэтенилфосфонаты **1**, **2** синтезировали по известным методикам [7, 8].

Бис(2-хлорэтил)-3-нитро-7-оксабицикло[2.2.1]-5-гептен-2-илфосфонат (3). Выход 60% (маслообразное вещество), R_f 0.1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C), 1561, 1367 (NO_2), 1253 (P=O), 1085, 1030 (P–O–C). Изомер **3a**, *эндо*- NO_2 . Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.38 (1H, д. д., $^3J_{\text{HP}} = 15$, $J_{1,6} = 1.8$, $\text{H}_{(1)}$); 5.34 (1H, д. д. д., $^3J_{\text{HP}} = 5.8$, $J_{2,3} = 4.0$, $J_{3,4} = 5.2$, $\text{H}_{(3)}$); 5.40 (1H, д. д., $J_{3,4} = 5.2$, $J_{4,5} = 1.5$, $\text{H}_{(4)}$); 6.50 (1H, д. д., $J_{5,6} = 5.2$, $J_{5,4} = 1.5$, $\text{H}_{(5)}$); 6.32 (1H, д. д., $J_{5,6} = 5.2$, $J_{1,6} = 1.8$, $\text{H}_{(6)}$); 4.38 (5H, м, 2 OCH_2 и $\text{H}_{(2)}$); 3.73 (4H, м, 2 CH_2Cl). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 23.5.

экзо-Изомер **3b**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.35 (1H, д. д. д, $^3J_{\text{HP}} = 15$, $J_{1,2} = 3.5$, $J_{1,6} = 1.7$, $\text{H}_{(1)}$); 4.75 (1H, д. д. д, $^2J_{\text{HP}} = 10.5$, $J_{2,3} = 3.6$, $J_{1,2} = 3.5$, $\text{H}_{(2)}$); 4.70 (1H, д. д. д, $^3J_{\text{HP}} = 4.0$, $J_{2,3} = 3.6$, $J_{3,4} = 2.5$, $\text{H}_{(3)}$); 5.54 (1H, д. д, $J_{3,4} = 2.5$, $J_{4,5} = 1.5$, $\text{H}_{(4)}$); 6.75 (1H, д. д, $J_{5,6} = 5.8$, $J_{5,4} = 1.5$, $\text{H}_{(5)}$); 6.68 (1H, д. д, $J_{5,6} = 5.8$, $J_{6,1} = 1.7$, $\text{H}_{(6)}$); 4.38 (4H, м, 2 OCH_2); 3.73 (4H, м, 2 CH_2Cl). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 25.5. Найдено, %: С 34.52, 34.50; Н 4.09, 4.10; N 4.14, 4.15; P 8.94, 8.94. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{NO}_5\text{P}$. Вычислено, %: С 34.68; Н 4.05; N 4.05; P 8.96.

Бис(2-хлорэтил)-3-бром-3-нитро-7-оксабицикло[2.2.1]-5-гептен-2-илфосфонат (4). Выход 80%, R_f 0.23. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1616 (C=C), 1568, 1367 (NO_2), 1260 (P=O), 1084, 1030 (P-O-C). Изомер **4a**, эндо- NO_2 . Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.85 (1H, д. д. д, $^3J_{\text{PH}} = 16.8$, $J_{1,2} = 2.5$, $J_{1,6} = 2.5$, $\text{H}_{(1)}$); 4.68 (4H, д. д, $^2J_{\text{HP}} = 13.0$, $J_{1,2} = 2.5$, $\text{H}_{(2)}$); 6.45 (1H, д, $J_{4,5} = 2.5$, $\text{H}_{(4)}$); 7.14 (1H, д. д, $J_{5,6} = 5.7$, $J_{5,4} = 2.5$, $\text{H}_{(5)}$); 7.03 (1H, д. д, $J_{5,6} = 5.7$, $J_{6,1} = 2.5$, $\text{H}_{(6)}$); 4.45 (4H, м, 2 OCH_2); 3.72 (4H, м, 2 CH_2Cl). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 16.5. экзо-Изомер **4b**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.93 (1H, д. д. д, $^3J_{\text{HP}} = 18.0$, $J_{1,2} = 2.0$, $J_{1,6} = 2.5$, $\text{H}_{(1)}$); 5.30 (1H, д, $^2J_{\text{HP}} = 15.0$, $J_{1,2} = 2.0$, $\text{H}_{(2)}$); 6.50 (1H, д, $J_{4,5} = 2.5$, $\text{H}_{(4)}$); 7.14 (1H, д. д, $J_{5,6} = 5.7$, $J_{5,4} = 2.5$, $\text{H}_{(5)}$); 7.03 (1H, д. д, $J_{5,6} = 5.7$, $J_{1,6} = 2.5$, $\text{H}_{(6)}$); 4.45 (4H, м, 2 OCH_2); 3.72 (4H, м, 2 CH_2Cl). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 18.5. Найдено, %: С 28.18, 28.20; Н 3.15, 3.20; N 3.28, 3.29; P 7.32, 7.30. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrCl}_2\text{NO}_6\text{P}$. Вычислено, %: С 28.30; Н 3.07; N 3.30; P 7.31.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. V. Perekalin, E. S. Lipina, V. M. Berestovitskaya, D. A. Efremov, *Nitroalkenes (Conjugated Nitro Compounds)*, J. Wiley and Sons, London, 1994, 131.
2. Г. Фойер, *Химия нитро- и нитрозогрупп*, Мир, Москва, 1973, 2, 117.
3. N. Ono, *The nitro group in organic synthesis*, Wiley-VCH, New York, 2001, 231.
4. Г. М. Баранов, В. В. Перекалин, *Успехи химии*, **61**, 2215 (1991).
5. V. M. Berestovitskaya, L. I. Deyko, J. E. Botata, V. V. Perekalin, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **111**, 754/122 (1996).
6. N. Ono, A. Kamimura, L. Kaji, *J. Org. Chem.*, **53**, 251 (1988).
7. Ж. Э. Ботата, Л. И. Дейко, Т. К. Костина, Г. М. Баранов, В. М. Берестовицкая, *ЖОХ*, **65**, 160 (1995).
8. Г. М. Баранов, В. В. Перекалин, *ЖОХ*, **57**, 793 (1987).

**А. А. Кужаева^а, Н. А. Анисимова^а, Л. И. Дейко,
Г. А. Беркова, В. М. Берестовицкая**

Российский государственный
педагогический университет,
Санкт-Петербург 191186, Россия
e-mail: chemis@ Herzen.spb.ru

Поступило в редакцию 09.12.2002

^аГорно-Алтайский государственный
университет, Горно-Алтайск 649700,
Республика Алтай, Россия
e-mail: zoot@gasu.gornu.ru

ХГС. – 2003. – № 8. – С. 1264