

ISSN 0044 – 460X

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Журнал ОБЩЕЙ ХИМИИ

том 84 (146)

выпуск 8

2014



Санкт-Петербург
«НАУКА»

КОНТРАКТНОЕ ИЗДАНИЕ
КОПИРОВАНИЕ ЗАПРЕЩЕНО

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1,3,3,3-ТЕТРАБРОМ-1-НИТРОПРОПЕНА

© Е. К. Слободчикова,¹ Е. В. Стукань,¹ Н. А. Анисимова,¹ А. А. Кужаева,² В. М. Берестовицкая¹•

¹ Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48; e-mail: kohrgpu@yandex.ru

²Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

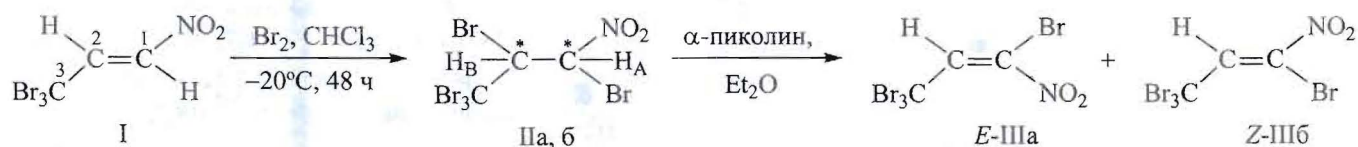
Разработан метод синтеза ранее неизвестного представителя гем-бромнитроэтанов – 1-бром-2-трибромметил-1-нитроэтена (1,3,3,3-тетрабром-1-нитропропена); его строение охарактеризовано методами ИК, УФ и ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии с привлечением гетероядерных HMBC экспериментов.

Ключевые слова: сопряженные нитроалкены, гем-галогеннитроэтен, 1,3,3,3-тетрабром-1-нитропропен, бромирование, дегидробромирование.

Повышенный интерес к сопряженным нитроалкенам обусловлен их высокой реакционной способностью и возможностью синтеза на их основе различных классов органических веществ [1, 2]. Еще больший синтетический потенциал имеют гем-галогеннитроэтенy благодаря присутствию в их молекулах галогена [2, 3]. Из представителей этого ряда, содержащих тригалогенметильную группу, известен лишь 1-бром-1-нитро-2-трихлорметилэтен (1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропен) [4]. Показано, что он обладает бактерицидными свойствами [4] и является перспективным реагентом в синтезе функционализированных карбо- [5] и гетероциклических

[6–10] соединений: азиридинов, бензодиоксолов, гидрированных бензофуранов, оксанорборненов и др.

Нами разработан метод синтеза нового представителя ряда тригалогенметилсодержащих *гем*-бромнитроэтанов – 1,3,3,3-тетрабром-1-нитропропена. В качестве исходного реагента использовали 3,3,3-трибром-1-нитропропен, который получали по методике [11] и вводили в реакцию бромирования. Процесс осуществляли при использовании эквимольных количеств нироалкена (I) и брома в растворе хлороформа в течение 48 ч при -20°C . Полученный 1,2,3,3,3-пентабром-1-нитропропан (IIa, б) представляет собой летучее маслообразное вещество.



Дегидробромирование последнего эквимольным количеством α -пиколина в растворе эфира завершилось образованием 1,3,3,3-тетрабром-1-нитропропена в виде смеси изомеров *E*-(IIIa) и *Z*-(IIIб) в соотношении 8:1 с общим выходом 82%. Колоночное хроматографирование (силикагель, элюент — гептан) смеси изомеров позволило получить индивидуальный изомер *E*-(IIIa).

Спектр ЯМР ^1H пентабромнитропропана (II) содержит два набора дублетных сигналов метиновых протонов, что свидетельствует о существовании этого вещества в виде смеси диастереомеров в со-

отношении (IIa):(IIб) = 20:1. Изомеру (IIa) принадлежат сигналы при 7.00 (H_A, $^3J_{HH}$ 1.95 Гц) и 5.76 м. д. (H_B, $^3J_{HH}$ 1.95 Гц), а изомеру (IIб) – 6.73 (H_A, $^3J_{HH}$ 5.68 Гц) и 5.31 м. д. (H_B, $^3J_{HH}$ 5.68 Гц). В спектре 1H - ^{13}C НМВС (рис. 1) соединений (IIa, б) наблюдается корреляция сигналов метиновых протонов с соответствующими сигналами атомов углерода, для изомера (IIa): H_A (7.00 м. д.)/C¹ (84.54 м. д., J_{CH} 170.86 Гц), H_B (5.76 м. д.)/C² (65.34 м. д., J_{CH} 157.80 Гц), H_A/C³ (35.66 м. д.), H_B/C³ (35.66 м. д.); для изомера (IIб): H_A (6.73 м. д.)/C¹ (77.50 м. д., J_{CH} 165.02 Гц), H_B (5.31 м. д.)/C²

Поступило в Редакцию 20 февраля 2014 г.

(65.11 м. д., J_{CH} 151.85 Гц), H_A/C^3 (20.28 м. д.), H_B/C^3 (20.28 м. д.).

В ИК спектре веществ (IIa, б) полосы поглощения несопряженной нитрогруппы проявляются при 1586, 1561 и 1341, 1317 cm^{-1} .

Спектр ЯМР 1H синтезированного нами 1,3,3,3-тетрабром-1-нитропропена (III) содержит сигналы двух олефиновых протонов при 7.47 м. д. для *E*-

изомера (IIIa) и 8.57 м. д. для *Z*-изомера (IIIб), что хорошо согласуется с данными для структурно подобных соединений [3, 12, 13]. Спектры ЯМР ^{13}C и 1H - ^{13}C НМВС 1,3,3,3-тетрабром-1-нитропропена также содержат два набора сигналов атомов углерода.

В спектре ЯМР 1H - ^{13}C НМВС (рис. 2) *E*-изомера (IIIa) сигнал протона H_B^a (7.47 м. д.) коррелирует

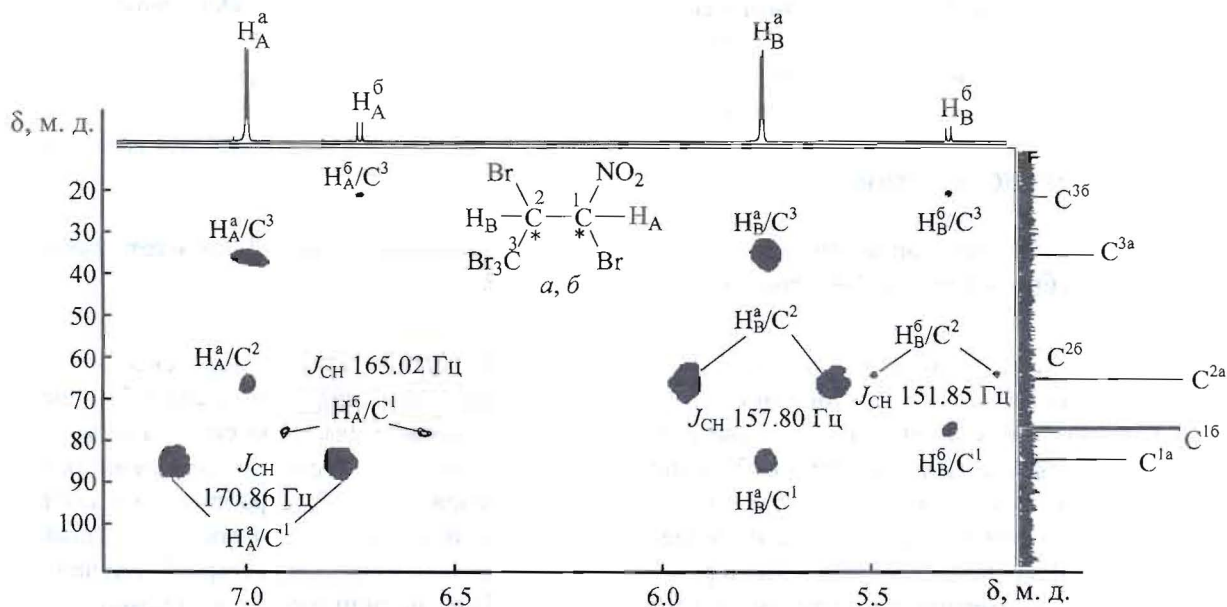


Рис. 1. Спектр 1H - ^{13}C НМВС соединений (IIa, б).

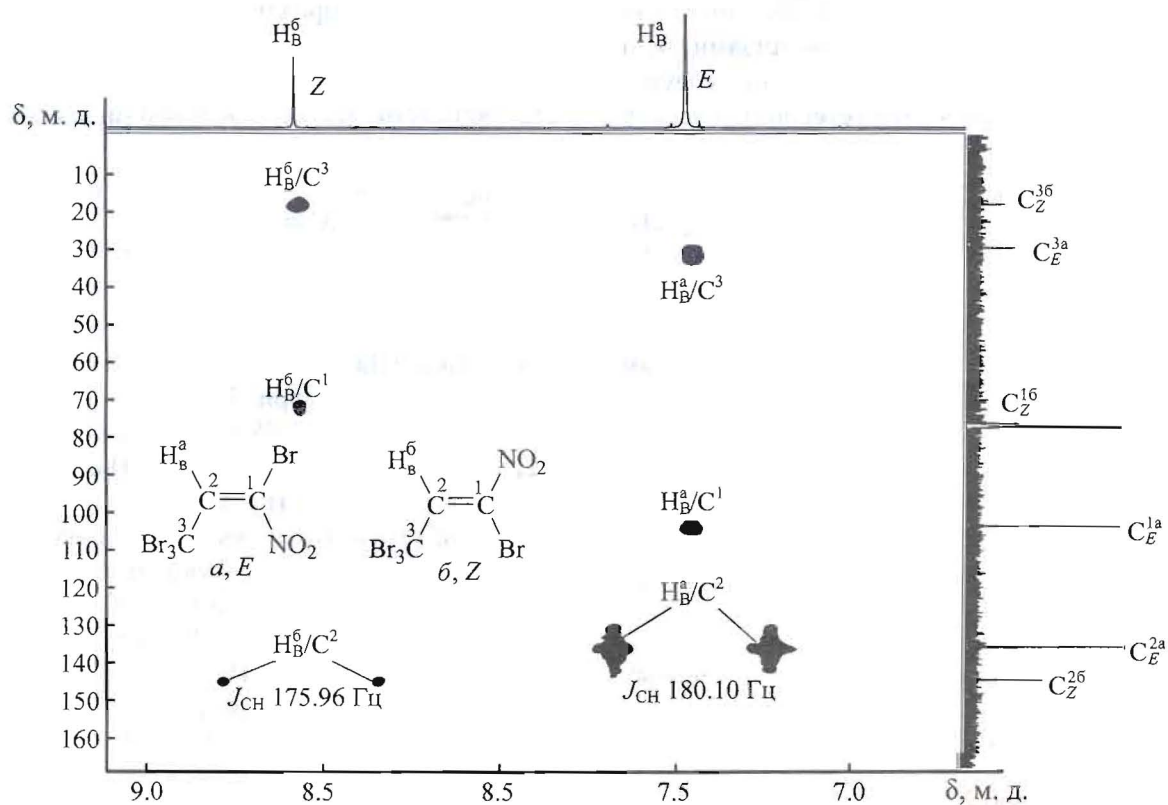


Рис. 2. Спектр 1H - ^{13}C НМВС соединений (IIIa, б).

с сигналом атома C^2 (135.96 м. д.), имеющим прямую константу J_{HC} 180.10 Гц. Сигнал при 103.75 м. д. принадлежит атому углерода C^1 , сигнал при 29.80 м. д. – атому углерода C^3 трибромметильной группы. Для *Z*-изомера (IIIб) протон при 8.57 м. д. коррелирует с сигналом атома C^2 при 144.72 м. д., имеющим прямую константу J_{HC} 175.96 Гц; сигнал при 76.85 м. д. отвечает атому углерода C^1 , сигнал при 18.14 м. д. – атому углерода C^3 группы $CBBr_3$. Необычное (сильнопольное) расположение сигнала атома углерода трибромметильной группы по сравнению с таковым в CCl_3 -группе (87.90 м. д.) 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропена можно объяснить, по-видимому, «эффектом тяжелого атома» [14]. ИК спектр соединения (IIIа) содержит полосы поглощения при 1586 и 1319 cm^{-1} , которые можно отнести к нитрогруппе. УФ спектр вещества (IIIа) содержит полосу поглощения λ_{max} 263 нм (ϵ 4925).

Экспериментальная часть

Физико-химические исследования продуктов (IIа, б; IIIа, б) выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена.

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu IRPrestige-21 в хлороформе. УФ спектр записан на спектрофотометре Shimadzu UV 2401 PC в кварцевых кюветах (l 0.1 см, $c \sim 0.002$ моль/л), растворитель – этанол. Спектры ЯМР 1H , ^{13}C получены на спектрометре Jeol ECX400A с рабочими частотами 399.78 (1H), 100.525 МГц (^{13}C) в растворе хлороформа- d_1 . Внутренний стандарт – сигналы остаточных протонов недеийтерированного растворителя.

Элементный анализ выполнен на анализаторе Euro Vector EA 3000 (CHN Dual mode).

Для колоночной хроматографии использовали силикагель марки Macherey-Nagel (Германия) L 140/270 μ при соотношении вещество:носитель в среднем 1/10 (по весу), элюотропный ряд растворителей по Траппе [15]. Значения R_f определены на пластинках Silufol UV 254, элюент – гексан–ацетон (2:1); проявляли парами иода или УФ облучением ($\lambda = 254$ нм).

Исходный нитроалкен (I) получали по методике [11].

1,2,3,3,3-Пентабром-1-нитропропан (IIа, б). К раствору 4.0 г (0.0124 моль) 3,3,3-трибром-1-нитропропена в 4 мл хлороформа приливали 0.7 мл (2.0 г,

0.0124 моль) брома и выдерживали реакционную смесь 48 ч при пониженной температуре ($-20^\circ C$). Раствор выливали на чашку Петри, после удаления остатков брома выделяли 5.41 г (90%) 1,2,3,3,3-пентабром-1-нитропропана (IIа, б) в виде бесцветной маслообразной жидкости (R_f 0.80, 0.68), которую использовали для получения бромнитроалкена без дополнительной очистки. По данным спектров ЯМР 1H и ^{13}C , полученное вещество является смесью диастереомеров ($\alpha:\beta = 20:1$), в его спектрах отсутствуют посторонние сигналы.

1,3,3,3-Тетрабром-1-нитропропен. К раствору 5.41 г (0.0112 моль) 1,2,3,3,3-пентабром-1-нитропропана (IIа, б) в 15 мл эфира прибавляли раствор 1.1 мл (1.04 г, 0.0112 моль) α -пикколины в 5 мл эфира. После выдержки реакционной смеси (30 мин) при комнатной температуре в нее добавляли 10 мл воды. Эфирный раствор отделяли в делительной воронке, сушили хлоридом кальция, фильтровали и упаривали на ротационном испарителе. Получали 3.70 г (82%) 1,3,3,3-тетрабром-1-нитропропена в виде темно-красного масла, представляющего собой смесь *E*- и *Z*-изомеров (соотношение 8:1). После хроматографирования ее на силикагеле (элюент – гексан), получали желто-зеленое маслообразное вещество в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров, R_f 0.68, 0.54. Найдено, %: C 8.97, 8.99; H 0.28, 0.25; N 3.45, 3.41. $C_3HBr_4NO_2$. Вычислено, %: C 8.93, H 0.25, N 3.47.

Повторным хроматографированием смеси *E*-, *Z*-изомеров выделяли *E*-изомер (IIIа) – маслообразное вещество желтого цвета, R_f 0.68. Спектр ЯМР 1H , ($CDCl_3$), δ , м. д.: 7.47 с (H_B). Спектр ЯМР ^{13}C – $\{^1H\}$, ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 29.80 (C^3), 135.96 (C^2 , J_{CH} 180.1 Гц), 103.75 (C^1).

Список литературы

- [1] Ono N. The Nitro Group in organic synthesis. Organic Nitro Chem. Ser. VCH. New York, 2001. 373 p.
- [2] Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. Conjugated Nitrocompounds. New-York: J. Willey and Sons, 1994. P. 256.
- [3] Анисимова Н.А., Берестовицкая В.М. Функционализированные нитроалкены в реакциях диенового синтеза и 1,3-диполярного циклоприсоединения. СПб: Астерион, 2008. 237 с.
- [4] Durden J.A., Jr., Heywood D.L., Sousa A.A., Spurr H.W. // J. Agr. Food Chem. 1970. Vol. 18. N 1. P. 50. DOI: 10.1021/jf60167a011.
- [5] Слободчикова Е.К., Анисимова Н.А., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 8. С. 1402; Slobodchikova E.K.,

- Anisimova N.A., Berestovitskaya V.M. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 8. P. 1631. DOI: 10.1134/S107036321308029X.
- [6] Стукань Е.В., Макаренко С.В., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М. // *ЖОХ*. 2010. Т. 80. Вып. 12. С. 1998; Stukan' E.V., Makarenko S.V., Berkova G. A., Berestovitskaya V.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 12. P. 2460. DOI: 10.1134/S1070363210120108.
- [7] Берестовицкая В.М., Макаренко С.В., Бушмаринов И.С., Лысенко К.А., Смирнов А.С., Стукань Е.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2009. № 5. С. 998; Berestovitskaya V.M., Makarenko S.V., Bushmarinov I.S., Lyssenko K.A., Smirnov A.S., Stukan' E.V. // *Rus. Chem. Bull.* 2009. Vol. 58. N 5. P. 1023. DOI: 10.1007/s11172-009-0131-2.
- [8] Макаренко С.В., Стукань Е.В., Лысенко К.А., Ананьев И.В., Берестовицкая В.М. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 6. С. 1377.
- [9] Стукань Е.В., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М. // *ЖОХ*. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 157; Stukan' E.V., Makarenko S.V., Berestovitskaya V.M. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. N 1. P. DOI: 10.1134/S1070363211010294.
- [10] Анисимова Н.А., Слободчикова Е.К., Берестовицкая В.М., Кузжаева А.А., Иванова М.Е., Рыбалова Т.В. // *ЖОХ*. 2014. Т. 84. Вып. 2. С. 249; Anisimova N.A., Slobodchikova E.K., Berestovitskaya V.M., Kuzhaeva A.A., Ivanova M.E., Rybalova T.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. N 2. P. 242. DOI: 10.1134/S1070363214020145.
- [11] Анисимова Н.А., Слободчикова Е.К., Кузжаева А.А., Рыбалова Т.В., Стукань Е.В., Берестовицкая В.М. // *ЖОХ*. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 741; Anisimova N.A., Slobodchikova E.K., Kuzhaeva A.A., Rybalova T.V., Stukan' E.V., Berestovitskaya V.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. N 5. P. 834. DOI: 10.1134/S1070363214050089.
- [12] Miller D.B., Flanagan P.W., Shechter H. // *J. Org. Chem.* 1976. Vol. 41. N 12. P. 2112. DOI: 10.1021/jo00874a010.
- [13] Ишмаева Э.А., Газизова А.А., Вережчина Я.А., Чачков Д.В., Анисимова Н.А., Макаренко С.В., Смирнов А.С., Берестовицкая В.М. // *ЖОХ*. 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 798; Ishmaeva E.A., Gazizova A.A., Vereshchagina Ya.A., Chachkov D.V., Anisimova N.A., Makarenko S.V., Smirnov A.S., Berestovitskaya V.M. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. N 5. P. 894. DOI: 10.1134/S1070363207050131.
- [14] Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. *Спектрометрическая идентификация органических соединений*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 557 с.
- [15] Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, 1978. С. 212.