

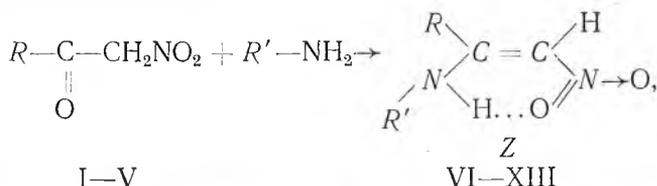
# Краткие сообщения

УДК 547.416

Н. А. СОКОЛОВ, И. Г. ТИЩЕНКО, Т. П. КОШАРНАЯ

## СИНТЕЗ НИТРОЕНАМИНОВ

Окисление нитроспиртов, образующихся при конденсации нитропарафинов с карбонильными соединениями, приводит к  $\alpha$ -нитрокетонам [1—3]. В настоящей работе показано, что  $\alpha$ -нитрокетоны в реакции с первичными аминами образуют нитроенамины, привлекающие довольно широкое внимание исследователей [4].



где  $R = \text{CH}_3$  (I, VI, VIII);  $\text{C}_2\text{H}_5$  (II, VII);  $i-\text{C}_3\text{H}_7$  (III, IX);  $\text{C}_6\text{H}_5$  (IV, XI, XII);  $\text{o}-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$  (V, XIII).  $R' = \text{C}_6\text{H}_5$  (VI, VII, X, XI, XIII);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (VIII, IX),  $\text{CH}_3$  (XII).

В работе [1] отмечается, что  $\alpha$ -нитрокетоны при взаимодействии с анилином образуют соединения, характеризующиеся авторами как анилы. Нами установлено, что взаимодействие  $\alpha$ -нитрокетонов с первичными аминами в уксусной кислоте приводит к образованию нитроенаминов с выходом 30—76%. Строение синтезированных нитроенаминов установлено по данным элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии. В ИК спектрах соединений VI—XI, XIII наблюдаются характеристические полосы поглощения валентных колебаний NH группы в области 3600—3300  $\text{cm}^{-1}$ , в виде широкой интенсивной полосы, C=C связи 1645—1610  $\text{cm}^{-1}$ , антисимметрические и симметрические колебания  $\text{NO}_2$  группы в области 1585—1550 и 1358—1335 соответственно. В ИК спектрах растворов соединений VI, IX, X отсутствует полоса поглощения свободной NH группы в области 3400  $\text{cm}^{-1}$ , а в области 3200—3130  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается уширенная полоса, не зависящая от концентрации раствора, что характерно для соединений с внутримолекулярными водородными связями. Эти данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе для подобного типа систем [5—7].

ПМР спектры соединений VI, VIII—X, XII указывают на наличие синглета  $2\text{H}^1$  протона в области 6,36 м. д. (VI)—7,20 м. д. (XII) и уширенного синглета NH группы в области 8,12 м. д. (XII)—11,37 м. д. (V), что также свидетельствует о существовании нитроенаминов в Z конфигурации, стабилизированной за счет образования внутримолекулярной водородной связи.

## Характеристика синтезированных нитроенаминов (VI—XIII)

Номер соединения	Название	$t_{пл}$ , °C	Выход	ПМР спектры, $\delta$ м. д. / Гц	Найдено			Брутто формула	Вычислено		
					C	H	N		C	H	N
VI	1-метил-1-фениламино-2-нитроэтилен	87*	72	1,89 с (3H); 6,37 с (H); 7,26 м (5H); 11,15 с (H)	—	—	—	—	—	—	—
VII	1-этил-1-фениламино-2-нитроэтилен	45*	42,7	—	—	—	—	—	—	—	—
VIII	1-метил-1-бензиламино-2-нитроэтилен	76	71	1,86 с (3H); 4,45 д (2H 10,2); 6,37 с (H); 7,28 м (5H); 10,92 с (H)	62,22	6,20	14,11	$C_{10}H_{12}O_2N_2$	62,50	6,25	14,58
IX	1-изопропил-1-бензиламино-2-нитроэтилен	52	42	1,07 д (6H, 11,8); 2,72 м (H); 4,68 (2H, 10,2); 6,73 с (H); 7,26 м (5H); 10,43 с (H)	65,11	7,49	12,48	$C_{12}H_{16}O_2N_2$	65,15	7,69	12,66
X	1-изопропил-1-фениламино-2-нитроэтилен	108	52	1,02 д (6H, 11,8); 2,86 м (H); 6,78 с (H); 7,26 м (5H); 11,37 с (H)	64,37	6,92	13,26	$C_{11}H_{14}O_2N_2$	64,08	6,79	13,59
XI	1-фенил-1-фениламино-2-нитроэтилен	12,5	76,7	—	69,17	4,86	11,81	$C_{14}H_{12}O_2N_2$	70,00	5,00	11,66
XII	1-фенил-1-метиламино-2-нитроэтилен	112—113	54	2,82 д (3H; 5,2); 7,20 с (H); 7,32 м (5H); 8,10 с (H),	59,73	5,94	15,14	$C_9H_{11}O_2N_2$	60,33	6,19	15,67
XIII	1-O-метоксифенил-1-фениламино-2-нитроэтилен	131—132	75	—	66,01	5,04	10,51	$C_{15}H_{14}O_3N_2$	66,66	5,26	10,36

\* Лит. данные VI  $t_{пл}$  87°C; VII  $t_{пл}$  47°C [1] \*\* Исходный 1-нитро-3-метилбутанон-2 получен по методике [1] с  $t_{кип}$  75—77°/3 мм рт. ст.  $n_D^{20}$  1,4492; Найдено, %: C 45,83; H 6,91; N 10,87.  $C_9H_9O_2N$  Вычислено, %: C 45,80 H 6,87; N 10,68.

## Экспериментальная часть

Исходные  $\alpha$ -нитрокетоны (I—V) синтезированы по известным методам [1—3] с константами близкими к литературным. ИК-спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках из KBr, и в растворах  $CCl_4$ , концентрация  $1-5 \cdot 10^{-3}$  мол/л, в кюветках  $CaF_2$ , на спектрометре Specord-75 IR. ПМР-спектры сняты на спектрометре Varian HA15AD (100 МГц), Tesla BS467A (60 МГц), в  $CCl_4$ ,  $CDCl_3$  с внутренним стандартом ГМДС.

**Синтез нитроенаминов (VI—XIII).** К 0,1 г-моля нитрокетона в 40 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют при перемешивании 0,12 г-моля свежеперегнанного амина, наблюдается разогревание. По окончании экзотермической реакции смесь нагревают до кипения и выдерживают 3—5 мин. После охлаждения к реакционной смеси добавляют небольшое количество воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизуют из изопропилового спирта (см. таблицу).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hurd D., Nilson M. E.— J. Org. Chem., 1955, v. 20, p. 927.
2. Залюкаев Л. П. Синтез и реакции  $\alpha$ -нитрокетонов.— Рига, 1958, с. 91.
3. Тищенко И. Г., Соколов Н. А., Карпицкая Н. В., Гринкевич В. Т.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1978, с. 18.
4. Rajjappa S.— Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 1453.
5. Фрейманис Я. Ф. Химия enamинокетонов, enamинионов, enamинотионов.— Рига, 1974, с. 72.
6. Паперно Т. Я., Перекалли В. П. Инфракрасные спектры нитросоединений.— Л., 1974, с. 51.
7. Freeman J. D., Emmons W. D.— J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 3405.

Поступила в редакцию  
19.12.83.

Кафедра органической химии

УДК 547.422

А. М. ЗВОНК, И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

## КОНДЕНСАЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛОКСИРАНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

Конденсация ароматических альдегидов с ацетилоксиранами является удобным методом синтеза моноэпоксидов арилаллифатических дивинилкетонов [1, 2], которые могут быть использованы для синтеза ациклических [3, 4], алициклических [5—7] и целого ряда гетероциклических соединений [8—10], зачастую содержащих  $\alpha$ ,  $\beta$ -эпоксикетонный фрагмент [11—13]. Распространение указанной конденсации на простейшие алифатические альдегиды позволило бы получать ценные в синтетическом отношении алифатические моноэпоксиды дивинилкетонов, синтез которых из дивинилкетонов селективным окислением одной из двойных связей затруднителен и не всегда возможен. Это ограничение обусловлено легким щелочным эпоксидированием менее замещенной двойной связи дивинилкетонов [14].

В настоящей работе предпринята попытка разработки препаративного метода синтеза моноэпоксидов дивинилкетонов алифатического ряда путем конденсации низших предельных альдегидов с 3,3-диметил- и 2-метил-2-ацетилоксиранами. В отличие от ароматических альдегидов алканальдегиды в щелочной среде способны легко вступать в реакцию самоконденсации с образованием альдолей. Для подавления процесса самоконденсации альдегидов нами использовался трехкратный избыток эпоксикетона и альдегиды вводились в реакционную смесь в виде раствора в эпоксикетоне. В качестве катализатора применен водно-метанольный раствор гидроксида натрия в количестве 0,09 моль на 1 моль альдегида. При уменьшении концентрации щелочи наблюдалось снижение выхода продуктов, в то время как при более высокой концентрации щелочи увеличивалось содержание альдоля в реакционной смеси.

Анализ фракций после перегонки реакционных смесей с помощью ТСХ, ГЖХ, ИК- и ПМР спектроскопии показал наличие целого ряда продуктов, однако основными были  $\alpha$ ,  $\beta$ -эпоксид- $\beta'$ -гидроксикетоны, обра-