

Синтез и свойства непредельных нитросоединений фуранового ряда

Р.А.Караханов, В.И.Келарев, Ю.Н.Поливин

Государственная академия нефти и газа им. И.М.Губкина
117917 ГСП–1 Москва, Ленинский просп., 65, факс (095)135–8895

В обзоре обобщены и систематизированы данные в области химии непредельных нитросоединений фуранового ряда. Рассмотрены методы синтеза нитроалкенов фуранового ряда, особенности строения и реакционной способности фурилнитроалкенов. Обсуждены общие закономерности и отличительные особенности химических превращений фурилнитроалкенов; отмечены области их практического применения.
Библиография – 212 ссылок.

Оглавление

I. Введение	184
II. Методы получения нитроалкенов фуранового ряда	184
III. Строение и реакционная способность фурилнитроалкенов	189
IV. Химические свойства	194
V. Практическое применение фурилнитроалкенов	204

I. Введение

Химия непредельных нитросоединений является перспективным и интенсивно развивающимся направлением современной органической химии. Это связано с прогрессом, достигнутым в методах получения таких соединений и с их высокой реакционной способностью.^{1–6}

В последние десятилетия значительное внимание исследователей уделялось непредельным нитросоединениям фуранового ряда, так как они применяются в качестве синтонов в синтезе физиологически активных веществ, природных соединений и различных производных фурана с функциональной группой в боковой цепи, а также благодаря их высокой биологической активности.

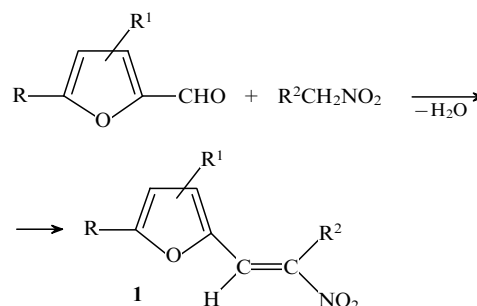
К настоящему времени в литературе накоплен значительный материал по синтезу, химическим превращениям и практическому применению нитроалкенов фуранового ряда, который, однако, разбросан по многим статьям и патентным источникам. Некоторые общие сведения о фурилсодержащих нитроалкенах кратко изложены в монографиях.^{1, 7, 8}

В данном обзоре мы попытались систематизировать и критически рассмотреть наиболее существенные, с нашей точки зрения, аспекты химии фурилнитроалкенов: данные о современных методах получения, строении, реакционной способности, синтетических возможностях этих производных фурана и областях их практического применения.

II. Методы получения нитроалкенов фуранового ряда

Наиболее изученными представителями непредельных нитросоединений в ряду фурана являются сопряженные β -нитроалкены – β -(5-R-фурил-2)нитроалкены. В настоящее время разработаны различные способы получения сопряженных гетерилнитроалкенов, среди которых наибольшее значение имеет реакция конденсации гетероароматических альдегидов с первичными нитросоединениями в присутствии основных катализаторов – растворов щелочей, алкоголятов щелочных металлов, первичных алифатических аминов, ацетата аммония и т.д.^{1–3}

В литературе описано большое количество β -нитроалкенов, образующихся в результате конденсации фурфурола или замещенных в кольцо фурфурилов с нитрометаном,^{9–35} нитроэтаном,^{13, 19, 23, 28, 36–45} 1-нитропропаном,^{37, 39, 46} 1-нитробутаном,³⁷ 2-метил-1-нитропропаном,⁴⁶ 1-нитропентаном,³⁹ 3-метил-1-нитробутаном,⁴⁶ фенилнитрометаном,^{36, 47–51} хлор-^{12, 52} и бромнитрометаном,^{23, 47} а также с



R = H, Me, Cl, Br, I, NO₂, HOCH₂, MeOOC, CN, Me₂N, морфолино, PhN(Me), арил, арилтио, MeSO₂, PhSO₂, 3-NO₂C₆H₄O, гетерилтио; R¹ = H, 4-Cl, 4-Br, 3-I, 3-NO₂; R² = H, Me Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *n*-Bu, *i*-Bu, Ph, 4-ClC₆H₄, Cl, Br, NC, MeOOC, MeOOCCH₂

Р.А.Караханов. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии и химии нефти ГАНГ им. Губкина

В.И.Келарев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры, тел. 930-93-67

Ю.Н.Поливин. Кандидат химических наук, докторант той же кафедры

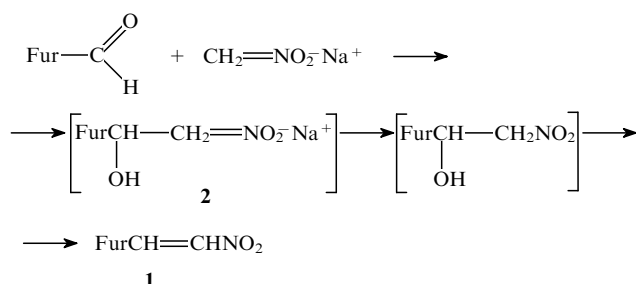
Дата поступления 28 ноября 1992 г.

производными нитроуксусной кислоты — метиловым эфиром⁵³ и нитрилом.^{54,55} Следует отметить, что эти реакции (за исключением конденсаций с участием метилового эфира нитроуксусной кислоты) протекают стереоселективно и приводят к нитроалкенам **1**, имеющим *E*-конфигурацию, что подтверждается спектральными методами.

Для синтеза β -нитроалкенов данного типа в качестве конденсирующих средств обычно используются гидроксиды или алкоголяты щелочных металлов, а также первичные амины (метиламин, бутиламин, 1-аминопентан и др.). В соответствии с этим разработаны два основных препаративных метода получения β -(5-*R*-фурил-2)нитроалкенов (**1**).

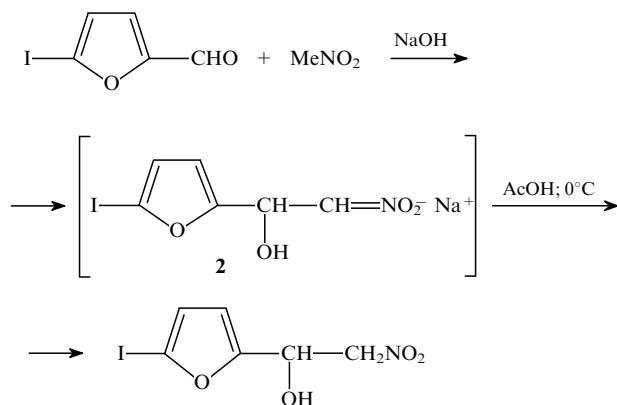
Согласно первому из них к эквимолекулярной смеси альдегида фуранового ряда и нитрометана в метаноле или этаноле при охлаждении ($-15 \div -10^\circ\text{C}$) постепенно прибавляют эквивалентные количества водного или спиртового раствора щелочи или раствора алкоголята натрия в соответствующем спирте. Реакция сопровождается значительным тепловым эффектом и завершается выделением нерастворимой соли β -нитроспирта **2**, которую затем переводят в раствор, добавляя воду. При последующем подкислении разбавленным раствором минеральной кислоты с выходом 50–92% выделяют β -нитроалкен **1** (метод *A*).^{9–23, 26–28, 30–35, 56–58}

Эту реакцию следует рассматривать^{1,3} как результат нуклеофильной атаки анионом нитрометана электронодефицитного атома углерода карбонильной группы 5-*R*-фуфурола, который приводит первоначально к продукту альдольной конденсации — соли β -нитроспирта **2**. Относительно механизма дегидратации солей β -нитроспиртов под влиянием растворов минеральных кислот в литературе сведений не имеется.



Здесь и далее Fur — фурил-2.

В работе³⁰ сообщается, что при осторожном подкислении уксусной кислотой реакционной смеси в реакции 5-иодфуфурола с нитрометаном и NaOH (молярное соотношение 1:1:1) удается выделить неустойчивый 2-нитро-1-(5-иодфурил-2)этанол. Этот факт является подтверждением образования в данной реакции соли **2** в качестве интермедиата.



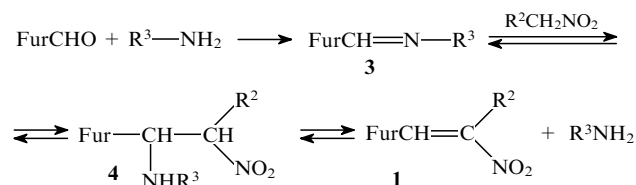
Изучение⁵⁹ кинетики реакции конденсации фуфурола с нитрометаном в водном спирте в присутствии KOH также

подтверждает промежуточное образование соли **2**. Кинетические кривые уменьшения концентрации фуфурола описываются уравнением обратимых реакций 1-го порядка в псевдомономолекулярных условиях по фуфуролу и 2-го при сравнимых концентрациях фуфурола и нитрометана.

Для промышленной реализации представляет интерес способ конденсации фуфурола с нитрометаном,²¹ в котором в качестве конденсирующего средства применяется раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следует отметить, что щелочи и алкоголяты щелочных металлов оказались эффективными конденсирующими агентами в реакциях фуфурола и его замещенных не только с нитрометаном, но и с нитроэтаном,^{19, 23, 28, 36, 40, 41, 43} хлорнитрометаном^{12, 52} и бромнитрометаном.^{23, 47} Однако в случае фенилнитрометана, 1-нитропропана и 1-нитробутана использование щелочных катализаторов ведет к сильному осмолению реакционной смеси.

Второй метод (метод *B*) получения β -(5-*R*-фурил-2)-нитроалкенов **1** представляет собой модернизированную реакцию Кневенегеля с использованием в качестве катализаторов метиламина, бутиламина, 1-аминопентана, этилендиамина или пиперидина.^{13, 29, 36–38, 41, 42, 44–48} Согласно этому методу эквимолекулярную смесь фуранового альдегида и нитроалкана в абсолютном этаноле выдерживают при 20°C в течение 3–10 дней^{47, 60} или кипятят в течение нескольких часов^{13, 37, 61, 62} с 5–10 мол.% первичного амина; в этих условиях выход нитроалкенов **1** составляет 35–85%.

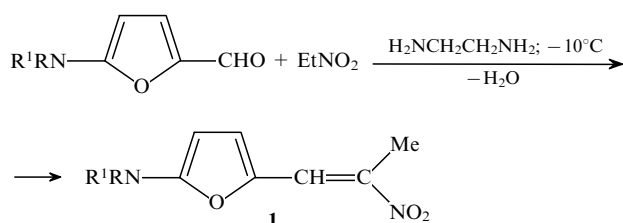
Механизм каталитического действия первичных аминов, по-видимому, сводится к образованию в качестве промежуточных продуктов азометинов **3**, которые с нитроалканами дают продукты присоединения — нестабильные β -ыбнхйфжины **4**. Последние под влиянием избытка нитроалкана распадаются на β -нитроалкен **1** и амин.^{1,3}



Хотя в литературе и не приводится четкой корреляции между влиянием заместителей в кольце фуфурола на реакционную способность карбонильной группы в реакциях конденсации с нитроалканами и выход β -нитроалкенов **1**, все же по имеющимся данным можно проследить некоторые качественные закономерности этих превращений. Например, в работе⁴⁷ отмечалось, что для 5-*R*-фуфуролов скорость реакции конденсации с бромнитрометаном (метод *A*) и фенилнитрометаном (метод *B*) в зависимости от природы заместителя *R* уменьшается в ряду: $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{NO}_2$. Так, β -(5-нитрофурил-2)- α -фенилнитроэтилен был получен с выходом 26% только после выдерживания реакционной смеси при 20°C в течение 14 дн. При повышении температуры наблюдается значительное смолообразование. Авторам работы¹² не удалось синтезировать β -(5-нитрофурил-2)- α -бромнитроэтилен прямой конденсацией 5-нитрофуфурола с бромнитрометаном в условиях метода *A*; в то же время конденсация 5-нитрофуфурола с хлорнитрометаном и NaOH в водном метаноле приводит к β -(5-нитрофурил-2)- α -хлорнитроэтилену с выходом 41%.

Неудачными оказались попытки получения β -(5-диметиламинофурил-2)нитроэтилена конденсацией 5-диметиламинофуфурола с нитрометаном в присутствии щелочных агентов.¹⁸ Однако *N,N*-дизамещенные 5-аминофуфуролы^{41, 42} при взаимодействии с нитроэтаном в присутствии каталитических количеств этилендиамина при $-10 \div 0^\circ\text{C}$ с хорошим выходом (50–80%) образуют соот-

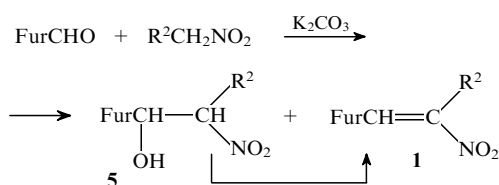
ветствующие β -нитроалкены **1**.



$\text{R} = \text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{RR}^1\text{N} =$ морфолино

Согласно патентным данным⁴⁴ 5-(4-хлорфенил)-2-(2-нитропроп-1-енил)фуран образуется с выходом 50% при кипячении 5-(4-хлорфенил)фурфуrolа в нитроэтаноле в присутствии пиперидина.

В работе⁴⁶ сообщалось, что при конденсации фурфуrolа с первичными нитроалканами в этаноле в присутствии K_2CO_3 или KHCO_3 наряду с β -(фурил-2)нитроалкенами **1** образуются и соответствующие β -нитроспирты **5** – продукты альдольного уплотнения, причем выход последних достигает 70%.

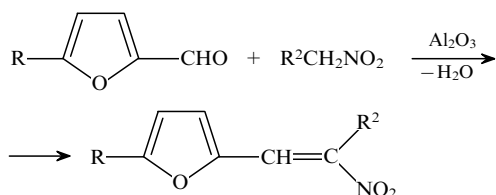


$\text{R}^2 = \text{H}$, Me, Et, Pr, *i*-Pr, *i*-Bu

Дегидратация β -нитроспиртов **5** приводит к β -ыбнхйфкр-енам **1**; например,⁶³ при обработке 2-нитро-1-(фурил-2)этанола (**5**, $\text{R}^2 = \text{H}$) дициклогексилкарбодиимидом в присутствии Cu_2Cl_2 в эфире (35°C , 24 ч) с выходом 66% получают β -(фурил-2)нитроэтилен **1**.

В реакциях конденсации фурфуrolа с нитрометаном в качестве катализаторов использовались также анионообменные смолы.^{64, 65} В случае анионита АН-2Ф β -(фурил-2)нитроэтилен был синтезирован с выходом 38–46%. В работе⁶⁵ изучена каталитическая активность различных анионитов; установлено, что каталитическая активность анионитов уменьшается в следующем порядке: ЭФЭ-10П > АН-2Ф > ПЭ-9 > АН-9Ф. Наиболее активным катализатором для рассматриваемой реакции является сильноосновной анионит ЭФЭ-10П, имеющий в молекуле четвертичные аммониевые группы. При использовании этого катализатора выход β -(фурил-2)нитроэтилена составлял 78–86% (40°C , 5 ч).

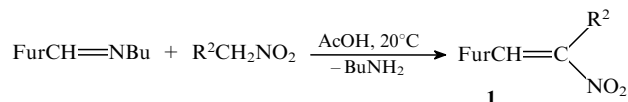
В 1985 г. итальянские ученые³⁹ предложили эффективный способ получения β -нитроалкенов фуранового ряда с выходом 70–93% конденсацией эквимолекулярных количеств 5-*R*-фурфуrolов с нитроалканами и эфирами нитрокарбоновых кислот на поверхности хроматографической Al_2O_3 без растворителя (20°C , 30–48 ч).



$\text{R} = \text{H}$, Me; $\text{R}^2 = \text{Me}$, Et, *n*-Bu, MeOOCCH_2 , $\text{MeOOC}(\text{CH}_2)_5$, 2-метил-1,3-диоксолан-2-илметил

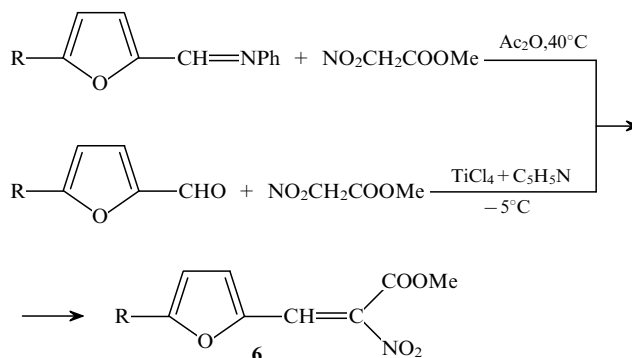
Авторы отмечают, что эта реакция, по-видимому, включает промежуточное образование соответствующих β -нитроспиртов **5**, которые далее подвергаются дегидратации.

Робертсон^{49, 50} для синтеза β -(фурил-2)- α -арил-нитроэтиленов (**1**, $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, 2- ClC_6H_4) использовал конденсацию фенол- или 2-хлорфенилнитрометана с *N*-фурфуриденбутиламиноом. Реакция проводилась при выдерживании эквимолекулярных количеств реагентов в ледяной уксусной кислоте в течение нескольких часов при 20°C .



$\text{R}^2 = \text{Ph}$, 2- ClC_6H_4

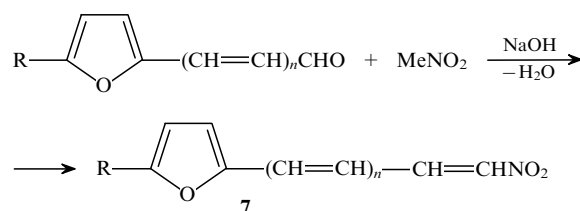
Чехословацкие ученые⁵³ синтезировали метиловые эфиры β -(5-*R*-фурил-2)- α -нитроакриловых кислот **6** конденсацией метилового эфира нитроуксусной кислоты с *N*-(5-*R*-фурфуриден)анилинами в уксусном ангидриде (40 – 50°C , 10 ч; выход 30–45%) или с 5-*R*-фурфуrolами в присутствии TiCl_4 и пиридина в CCl_4 ($-5 \pm 0^\circ\text{C}$, 24 ч; выход 77–85%). Однако последний метод не получил широкого распространения при синтезе нитроалкенов фуранового ряда.



$\text{R} = \text{H}$, Br, I, Me, MeOOC , NO_2

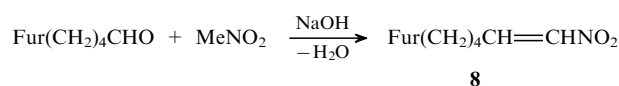
Следует отметить, что реакция с 5-нитрофурфуrolом протекает стереоселективно⁵³ с образованием (*E*)-изомера **6**. В то же время в результате конденсации других фурановых альдегидов с эфиром нитроуксусной кислоты образуется смесь (*E*)- и (*Z*)-стереоизомерных нитроалкенов **6**, в которой преобладает (*Z*)-изомер.

В литературе имеются отдельные сведения^{29, 66, 67} о получении сопряженных нитродиенов и нитротриенов фуранового ряда **7**. Соединения этого типа синтезированы с выходом 70–75% конденсацией β -(фурил-2)акролеина или 5-(фурил-2)пента-2,4-диенала с нитрометаном в присутствии NaOH (метод *A*).



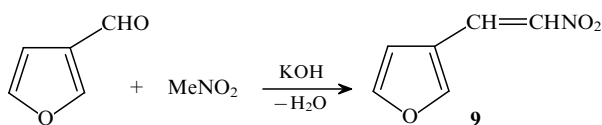
$n = 1, 2$; $\text{R} = \text{H}$, NC

Конденсацией 5-(фурил-2)пентанала с нитрометаном и NaOH при 0°C синтезирован с выходом 47% 1-нитро-6-(фурил-2)-гекс-1-ен (**8**) (см.⁶⁸).



В последние годы в литературе появились сведения^{69, 70} о синтезе β -(фурил-3)нитроэтилена **9** с выходом 80–86% кон-

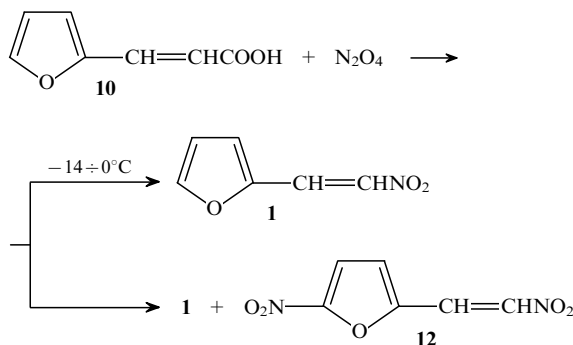
денсацией труднодоступного 3-формилфурана с нитрометаном в присутствии KOH в метаноле.



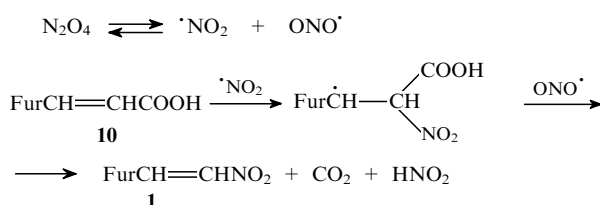
Для получения некоторых β-нитроалкенов фуранового ряда в качестве исходного соединения были использованы β-(фурил-2)акриловые кислоты, которые образуются с высоким выходом при конденсации фурфурола или замещенных фурфурилов с малоновой кислотой в присутствии пиперидина.^{7, 71}

Описано нитрование (*E*)-β-(фурил-2)акриловой кислоты (10) концентрированной азотной кислотой в среде уксусного ангидрида.^{8, 72–76} Во всех работах в качестве основного продукта реакции была выделена (*E*)-β-(5-нитрофурил-2)-акриловая кислота (11). В работе⁷⁷ установлено, что при этом в качестве побочных продуктов образуются (*E*)-β-(фурил-2)нитроэтилен (1, R = R¹ = R² = H) и (*E*)-β-(5-нитрофурил-2)нитроэтилен (12). Последние два вещества были получены также при пропускании диоксида азота через раствор кислоты 10 в бензоле, уксусной кислоте или уксусном ангидриде.⁷⁸

При нитровании кислоты 10 эквимолекулярным количеством тетраоксида азота в эфире⁷⁹ при –12 ÷ –14°C или в бензоле и уксусной кислоте⁷⁸ при 0°C нитрогруппа вступает преимущественно в боковую цепь и основным продуктом реакции является β-(фурил-2)нитроэтилен 1 (выход 16–18%).



При более высокой температуре нитруется и кольцо;⁷⁸ в продуктах реакции содержится до 15% β-нитроалкена 12. Синтез β-нитроэтилена 1 из кислоты 10 согласно данным работы⁷⁹ при пониженных температурах протекает по радикальному механизму, который можно представить следующей схемой:



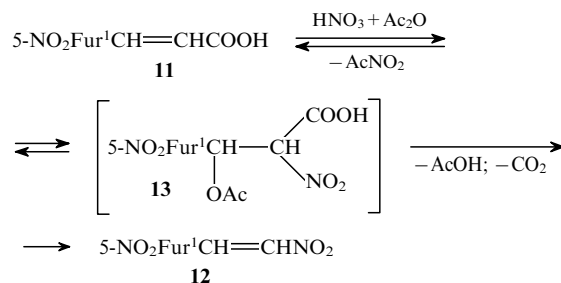
Наряду с нитроалкеном 1 в данной реакции в качестве побочного продукта выделена щавелевая кислота, образующаяся вследствие частичного окисления нитроалкена 1; реакция сопровождается также образованием смолообразных продуктов.

При действии на кислоту 10 большого избытка N₂O₄ при –10°C получают продукты нитрования в фурановое

кольцо⁷⁹ – β-(5-нитрофурил-2)акриловую кислоту (11, 51.5%) и в незначительных количествах β-нитроалкен 12.

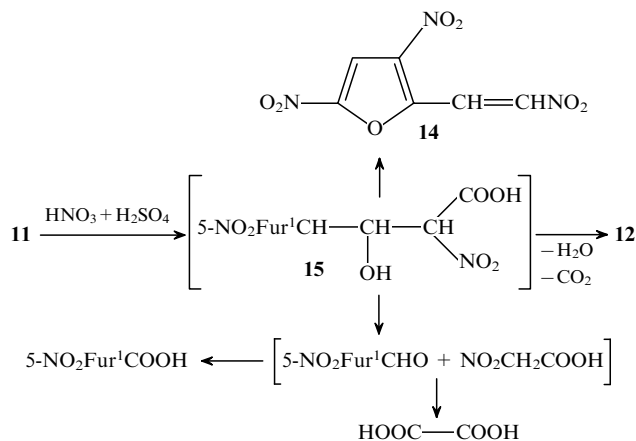
При нитровании кислоты 11 дымящей HNO₃ в уксусном ангидриде⁸⁰ (–20°C; или 20°C, 4 ч) с выходом 15% образуется нитроалкен 12.

Интермедиатом в этой реакции является нестабильный аддукт 13 – продукт присоединения ацетилнитрата, образующегося в смеси уксусного ангидрида и дымящей HNO₃.

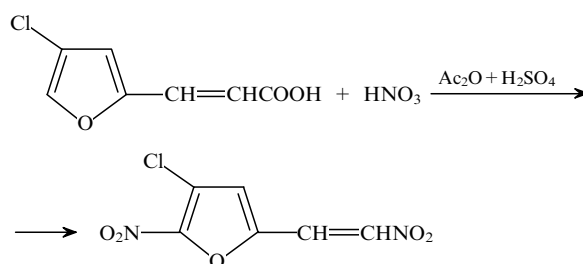


Здесь и далее 5-NO₂Fur¹ – 5-нитрофурил-2.

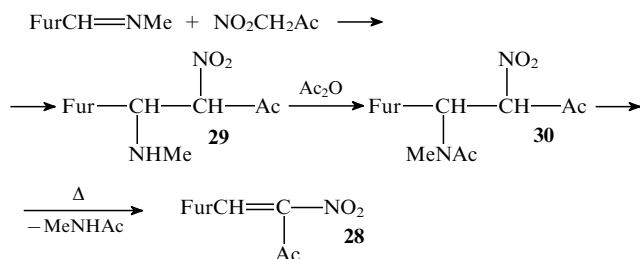
Авторами установлено, что β-нитроалкен 12 образуется с выходом 77% при кипячении кислоты 11 с 10%-ной HNO₃; в качестве побочных соединений при этом выделены 5-нитрофурфурол и 5-нитрофуран-2-карбоновая кислота. При обработке кислоты 11 нитрующей смесью из дымящей азотной и концентрированной серной кислот⁸⁰ при 5°C наряду с β-нитроалкеном 12 получают 13% β-(3,5-динитрофурил-2)-нитроэтилена (14). Интермедиатом при этом является нестабильный аддукт 15 – продукт присоединения элементов HNO₃ по двойной связи; в качестве побочных продуктов образуются 5-нитрофуран-2-карбоновая и щавелевая кислоты.



При нитровании β-(4-хлорфурил-2)акриловой кислоты дымящей HNO₃ в уксусном ангидриде (молярное соотношение 1:4:10) в присутствии каталитических количеств H₂SO₄ при –10 ÷ –5°C с выходом 70% получают β-(5-нитро-4-хлорфурил-2)нитроэтилен.²³

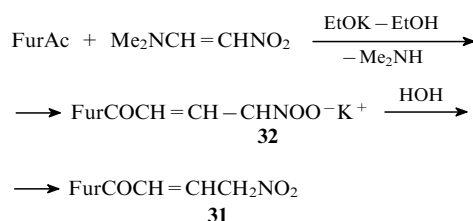


Конденсация 2-нитрометил-5-нитрофурана (16) с ароматическими альдегидами, ацетатом аммония и уксусной кислотой в бензоле (кипение, 3–5 ч) или с



ующийся в результате дезаминирования β-нитроамин **29**, присоединяет вторую молекулу нитроацетона, давая нестабильный бисаддукт. Эта реакция катализируется выделяющимся метиламином; уксусный ангидрид, связывая амин, понижает его основность и тем самым ослабляет каталитическое действие.

В 1969 г. немецкими учеными⁸⁹ синтезирован непредельный нитрокетон другого типа – 4-нитро-1-(фурил-2)бут-2-ен-1-он (**31**), который является интересным и перспективным синтоном для получения различных производных фурана с функциональными группами в боковой цепи. Соединение **31** образуется с выходом 80% при взаимодействии эквимолекулярных количеств 2-ацетилфурана и 2-диметиламино-1-нитроэтилена в присутствии этилата калия (60–70°C) с последующим гидролизом (20°C) промежуточной К-соли **32**.



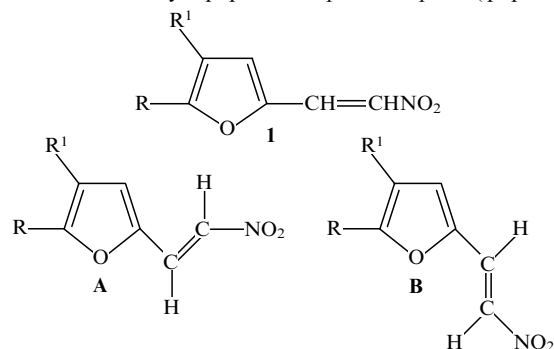
Авторы отмечают, что этот нитрокетон обладает высокой реакционной способностью и вступает во многие реакции, характерные для α,β-непредельных кетонов и первичных нитросоединений.

III. Строение и реакционная способность фурилнитроалкенов

1. Дипольные моменты фурилнитроалкенов

Важные сведения о пространственном строении и реакционной способности β-(5-R-фурил-2)нитроалкенов были получены благодаря исследованию их дипольных моментов.^{1, 62, 90–94} Низкая ароматичность фурана^{95, 96} дает возможность ожидать сильного π-взаимодействия в цепи двойных связей винильного фрагмента и NO₂-группы с участием фуранового кольца и его заместителей в положении 5.

В работах^{42, 91} рассматривают β-(5-R-4-R¹-фурил-2)-нитроэтилены **1** как плоские *транс*-изомеры, которые могут реализоваться в двух формах – *транс-S-транс* (форма *A*) и



R = H, Me, Cl, Br, I, NO₂, R¹ = H; R = Br, I; R¹ = Br

Таблица 1. Дипольные моменты (E)-β-(5-R-4-R¹-фурил-2)-α-R²-нитроэтиленов^{41, 90–92, 97}

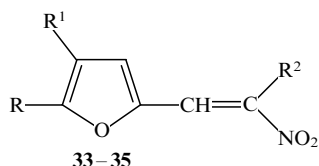
R	R ¹	R ²	Дипольные моменты, Д		
			μ _{эксп}	μ _{выч}	μ _{вз}
H	H	H	4.94	4.81	0.13
Me	H	H	4.76	5.31	0.45
Cl	H	H	4.97	4.21	0.76
Br	H	H	4.65	4.35	0.30
I	H	H	4.81	4.68	0.13
NO ₂	H	H	4.15	3.56	0.59
Br	Br	H	3.70	3.03	0.67
I	Br	H	3.52	3.39	0.13
H	H	Me	4.87	5.07	–0.20
Me	H	Me	5.46	5.31	0.15
Cl	H	Me	4.35	4.31	0.04
Br	H	Me	4.24	4.35	–0.11
I	H	Me	4.38	4.68	–0.30
NO ₂	H	Me	4.05	3.56	0.49
Морфолино	H	Me	5.66	–	–
MeNPh	H	Me	6.97	6.27	0.70
Me ₂ N	H	Me	6.62	6.28	0.34
Br	Br	Me	3.23	3.03	0.20
I	Br	Me	3.40	3.39	0.01
H	H	Ph	5.17	5.07	0.10
Me	H	Ph	5.66	5.31	0.35
Cl	H	Ph	4.59	4.21	0.35
Br	H	Ph	4.22	4.35	–0.13
I	H	Ph	4.45	4.68	–0.23
NO ₂	H	Ph	3.88	3.56	0.32
Br	Br	Ph	3.41	3.03	0.38
I	Br	Ph	3.29	3.39	–0.10
H	H	Br	4.71	4.70	0.01
Me	H	Br	5.49	4.99	0.50
Cl	H	Br	4.40	4.22	0.18
Br	H	Br	4.44	4.31	0.13
I	H	Br	4.30	4.46	–0.16
NO ₂	H	Br	3.77	4.54	–0.77
Br	Br	Br	3.41	3.50	–0.09
I	Br	Br	3.71	3.59	0.12
H	H	Cl	4.80	4.71	0.09
Br	H	Cl	4.32	4.30	0.02
NO ₂	H	Cl	3.67	4.52	–0.85

цис-S-транс (форма *B*) – в зависимости от расположения двойных связей фурана и винила относительно связи C(2)–C_β.

Низкая ароматичность системы делает энергетически более выгодным^{41, 91} *транс-S-транс*-строение, т.е. структуру *A*. При этом наблюдаемые отклонения между экспериментальными и вычисленными значениями дипольных моментов (Δμ = μ_{эксп} – μ_{выч}) относят к моменту взаимодействия (μ_{вз}), возникающему в результате π-сопряжения в молекуле.

По аналогии с 5-галогенфурфурами⁹³ для β-(5-фкйу-енфурил-2)нитроэтиленов (**1**; R = Cl, Br, I; R¹ = H, Br) следовало бы ожидать отрицательных значений μ_{вз} вследствие –J-эффекта этих заместителей. Однако для всех соединений этого ряда характерно превышение μ_{эксп} по отношению к μ_{выч} (табл. 1). По-видимому, это обусловлено более сильными акцепторными свойствами β-нитровинильной группы по сравнению с альдегидной.^{3, 41, 94} В связи с этим в данных соединениях электронное взаимодействие галогена с кольцом фурана должно выражаться в +M-эффекте. Поэтому интересно отметить, что для β-нитроалкенов **1** наблюдается увеличение μ_{вз} в ряду 5-R: I < Br < Cl (0.13, 0.30, 0.76 Д).

Экспериментальные значения дипольных моментов β-(5-R-4-R¹-фурил-2)-α-метилнитроэтиленов **33** на 0.2–0.6 Д



R = H, Me, Cl, Br, I, NO₂, Me₂N, морфолино, PhNMe, R¹ = H;

R = Br, I; R¹ = Br;

33: R² = Me;

34: R² = Ph;

35: R² = Cl, Br

меньше соответствующих величин для β-(5-R-4-R¹-фурил-2)-нитроэтиленов **1** (табл. 1).^{41,92}

Изменение дипольного момента, вероятно, происходит в результате нарушения плоской конфигурации из-за стерических препятствий между метильной группой, нитрогруппой и кислородом фуранового цикла. Поворот вокруг связей C_α–N и C(2)–C_β ослабляет π-взаимодействие с участием электронов заместителя в положении 5 винильной и NO₂-групп, что ведет к снижению дипольного момента. При этом угол поворота можно приблизительно оценить по формуле:

$$\mu = \mu_{\text{вз}} \cos^2 \theta,$$

где Δμ = μ_{эсп} – μ_{выч} для β-нитроалкена **33**, θ – эффективный угол поворота.

Угол θ для β-(5-метилфурил-2)-α-метилнитроэтилена (**33**, R = Me, R¹ = H, R² = Me), в котором вследствие слабых донорных свойств метильной группы не происходит значительных изменений дипольного момента связи C(5)–Me в результате нарушения сопряжения,⁴¹ оказался равным ~60°С.

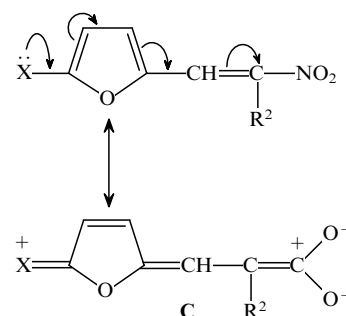
Введение в α-положение фенильной группы должно вызвать еще большее нарушение плоской конфигурации путем поворота вокруг связей C_α–N и C(2)–C_β. Однако значения μ_{эсп} для β-(5-R-4-R¹-фурил-2)-α-фенилнитроэтиленов (**34**) занимают промежуточное положение между нитроэтиленами **1** и α-метилнитроэтиленами **33**. По-видимому, это обусловлено одновременным поворотом фенильной группы, что создает условия для минимального отклонения от плоского строения основного фрагмента молекулы.⁹¹

В работе⁴¹ сделано предположение о преобладании +M-эффекта галогенов в β-(5-галогенфурил-2)-нитроэтиленах **1**, что обусловлено сильными акцепторными свойствами нитровинильного фрагмента в плоской конформации этих молекул. Напротив, уменьшение степени сопряжения в некомпланарных молекулах β-(5-галогенфурил-2)-α-R²-нитроэтиленов (**33**, **34**; R² = Me, Ph) способствует проявлению обычных акцепторных свойств галогена в положении 5. Последнее следует из значительно меньших (R = Cl) и даже отрицательных (R = Br, I) значений μ_{вз}. Очевидно, это связано с тем, что при нарушении плоской конформации молекул уменьшается взаимодействие электроноакцепторной нитровинильной группы с заместителем в фурановом кольце.⁹¹

В то же время для β-(5-R-4-R¹-фурил-2)-α-галогеннитроэтиленов (**35**, R² = Cl, Br) создаются более благоприятные условия для плоского строения молекулы.⁹¹ Этим соединениям свойственны значительные величины μ_{вз}, характерные для плоских β-(5-R-4-R¹-фурил-2)нитроэтиленов (**1**). Высокую степень сопряжения в них можно объяснить действием двух факторов: меньшим объемом галогенов по сравнению с метильной и фенильной группами и увеличением электроотрицательности α-галоген-α-нитровинильного фрагмента.

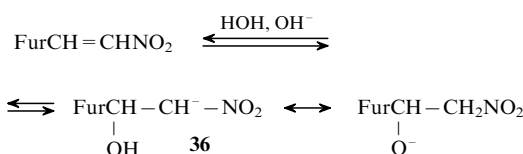
2. Электронные спектры поглощения фурилнитроалкенов

В УФ-спектрах β-(5-R-4-R¹-фурил-2)-α-R²-нитроалкенов (**1**, **33–35**) имеются три адсорбционные полосы поглощения в областях 205–245, 234–282 и 322–428 нм. Две первые полосы могут быть отнесены за счет π-π* и n-π*-электронных переходов в фуране, арильных заместителях и винильной группе.^{18,98} Наиболее интенсивная полоса в спектрах данных соединений (322–428 нм; К-полоса) относится к π-π*-переходу во всей сопряженной полиеновой системе и дает важную информацию о планарности системы.^{1, 18, 91, 98, 99} Наблюдаемое bathochrome смещение по сравнению с 2-винилфураном (261 нм) связано с возникновением в результате прямого полярного сопряжения биполярной структуры **C**.



Отметим, что соответствующая полоса поглощения β-нитростирола (309 нм)¹ расположена ниже, чем в β-(фурил-2)нитроэтилене (**1**) (346 нм) вследствие более сильных донорных свойств фурильного радикала.⁹⁵

В работах^{59,100} сообщалось, что при снятии УФ-спектра β-нитроэтилена **1** в водном этаноле при pH 11.5–12.6 полоса поглощения при λ_{max} = 346 нм исчезает и появляется полоса при λ_{max} = 252–255 нм. Этот факт можно объяснить возникновением устойчивого мезомерного иона **36**.



Величина ε для этого нитроалкена (ε = 24516) приблизительно в 3 раза больше, чем величина для *cis*-β-(фурил-2)-акриловой кислоты (ε = 9780) что также свидетельствует в пользу *trans*-конформации фурилнитроэтиленов.¹⁰⁰

В УФ-спектрах β-(фурил-2)-α-R²-нитроэтиленов К-полоса поглощения смещается в длинноволновую область при варьировании R² в ряду: H (346) < Me (348) < Ph (353) < Cl (358) < Br (365) < CN (371 нм).^{18, 47, 55, 59, 91, 100} Значительный bathochrome сдвиг и гиперхромный эффект для β-(фурил-2)-α-нитроакрилонитрила (λ_{max} = 371 нм; ε = 21500) по сравнению с β-(фурил-2)нитроэтиленом свидетельствует о возрастании вклада биполярной структуры **C** в основное состояние молекулы.⁵⁵

В спектрах β-(5-R-фурил-2)нитроэтиленов (**1**) наблюдается bathochrome смещение К-полосы поглощения, возрастающее в ряду R: H (346) < NO₂ (350) < Cl (358) < Br (355) < I (357) < Me (367) < PhS (370) < Me₂N (428 нм).^{18, 55, 59, 80, 91, 100} Относительно небольшое смещение максимума поглощения при R = NO₂ связано с некомпланарностью этого заместителя относительно нитровинильного фрагмента.⁹¹ В УФ-спектре β-(3,5-динитрофурил-2)-нитроэтилена (**14**) наблюдается гипсохромный сдвиг К-полосы (λ_{max} = 340 нм) вследствие уменьшения мобильности π-электронной системы, вызванной введением второй

нитрогруппы в фурановое кольцо.⁸⁰

Значительное bathochromное смещение *K*-полосы в спектрах β-(5-диметиламинофуран-2)-R²-нитроэтиленов (R² = H, λ_{max} = 428 нм; R² = Me, λ_{max} = 480 нм) объясняется возможностью прямого полярного сопряжения в молекулах этих соединений и приближением к плоской структуре.⁹¹

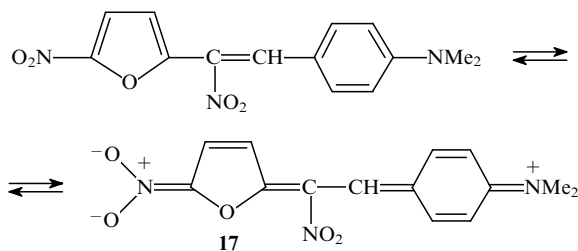
Максимумы поглощения *K*-полосы в спектрах различных β-(5-галогенфурил-2)-α-R²-нитроэтиленов в зависимости от значений R² располагаются в следующем порядке возрастания длин волн^{18,47,91} Cl < Br < I, что характерно и для 4-галогеннитробензолов.¹⁰¹

R ²	λ _{max} , нм		
	Cl	Br	I
H	352	355	357
Me	353	355	362
Ph	360	363	369
Br	369	375	367

Такая последовательность является обратной по сравнению с наблюдаемыми изменениями величин μ_{вз} в ряду тех же заместителей, что может быть объяснено большим +*M*-эффектом атома хлора по сравнению с бромом и йодом. Зависящее от этого понижение полярности связи C(5)-Hal[†] особенно заметно для хлорпроизводных ввиду незначительного вклада π-взаимодействия по сравнению с вакантными *d*-орбиталями атома галогена. Последнее наиболее благоприятно для галогенов с большим радиусом.¹⁰² Необходимо отметить, что как +*M*-, так и −*M*-эффекты галогенов одновременно приводят к стабилизации основного и возбужденного состояний, что и объясняет наблюдаемый порядок bathochromных сдвигов для рассматриваемой группы фурилнитроалкенов.

В УФ-спектрах нитрополиенов фуранового ряда Fur(CH=CH)_{*n*}NO₂ (7) с удлинением цепи сопряжения происходит bathochromное смещение *K*-полосы поглощения (*n* = 0, λ_{max} = 310; *n* = 1, λ_{max} = 346; *n* = 2, λ_{max} = 380; *n* = 3, λ_{max} = 410 нм) и увеличение ее интенсивности.^{67, 103}

Электронные спектры поглощения α-нитро-α-(5-нитрофурил-2)-β-(*R*-фенил)этиленов 17 содержат две абсорбционные полосы поглощения в областях 216–275 и 298–318 нм,^{81,82} которые могут быть связаны с электронными переходами в фуране¹⁰⁴ и бензоле.⁹⁹ Кроме указанных полос поглощения соединения этого типа, содержащие электрондонорные группировки в арильном фрагменте, имеют еще одну полосу поглощения в длинноволновой области (R = 4-MeO, λ_{max} = 363; R = 2-MeO, λ_{max} = 362; R = 4-Me₂N, λ_{max} = 370; R = 4-AcNH, λ_{max} = 460 нм).^{81,82} Это можно объяснить возникновением соответствующей хиноидной структуры.



В спектрах других α-нитроалкенов 17 (R = 2-F, 4-Cl, 4-NC, 4-NO₂, 2-NO₂) поглощение в этом регионе отсутствует, что является указанием на неполную компланарность указанных

[†] Снижение полярности связи C(5)–Hal приводит к росту результирующего дипольного момента молекулы.^{41, 91}

соединений. Сопряжению может также препятствовать частичный выход 5-нитрофурильного и арильного фрагментов из плоскости двойной связи, вызванный объемистой α-нитрогруппой.⁸¹

В УФ-спектрах (*E*)-α-нитро-α-(5-нитрофурил-2)-β-(5-*R*-фурил-2)этиленов (18) содержатся две абсорбционные полосы поглощения в областях 295–345 и 357–440 нм (*K*-полоса).⁸⁴ Следует отметить, что, например, молекулы α-(5-нитрофурил-2)-β-фенилэтилена и α-(5-нитрофурил-2)-β-фенилфурил-2)этилена являются планарными системами и имеют в УФ-спектрах сильную *K*-полосу в видимой области спектра. В то же время в спектрах их α-нитроаналогов эта полоса гипсохромно смещена на 15–20 нм, что свидетельствует о непланарности молекул этих соединений.

Обращает на себя внимание гипсохромный сдвиг *K*-полосы и гиперхромный сдвиг в УФ-спектре (*E*)-α,β-ди(5-нитрофурил-2)этилена (λ_{max} = 372 нм, lge = 4.15) относительно (*Z*)-изомера (λ_{max} = 392 нм, lge = 4.18).⁸⁴ По-видимому, это связано с тем, что в (*E*)-изомере стерическое напряжение заместителей при двойной связи больше, чем в (*Z*)-изомере, и, следовательно, в первом случае система сильнее отклоняется от планарной.

Значительный гипсохромный сдвиг *K*-полосы наблюдается также и в спектрах метиловых эфиров *Z*-β-(5-*R*-фурил-2)-α-нитроакриловых кислот (6) (R = H, λ_{max} = 313; R = Br, λ_{max} = 321; R = I, λ_{max} = 333; R = Me, λ_{max} = 325; R = MeOOC, λ_{max} = 320 нм).⁵³

3. Спектры ИК фурилнитроалкенов

В ИК-спектрах фурилнитроалкенов в области 1660–1610 см^{−1} имеются интенсивные максимумы поглощения, характерные для сопряженных двойных связей в *trans*-изомерах этиленовых соединений.¹⁰⁵ К валентным колебаниям связей C–C фуранового цикла относятся^{100, 104} полосы поглощения при 1670–1660 см^{−1}, что является типичным для производных фурана с непредельными заместителями в положении 2. Асимметричным и симметричным валентным колебаниям NO₂-группы отвечают^{105, 106} максимумы поглощения в области 1550–1510 и 1340 см^{−1}.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают закономерности в изменении конфигураций β-(5-*R*-4-*R*¹-фурил-2)-α-*R*²-нитроэтиленов (1, 33, 34; R² = H, Me, Ph). Наиболее плоские молекулы (1, R² = H) характеризует низкочастотное поглощение ν_{C=C} (1642–1635 см^{−1}).^{91,100} Отклонение от плоской конфигурации при переходе к R² = Ph (34) и особенно к R² = Me (33) повышает частоту поглощения ν_{C=C} (1655–1640 и 1663–1653 см^{−1} соответственно).

Выше отмечалось, что в β-(5-*R*-4-*R*¹-фурил-2)-α-галогеннитроэтиленах (35) создаются более благоприятные условия для плоского строения молекул. Высокая степень сопряжения в них отражается и на частоте ν_{C=C} (1628–1610 см^{−1}), которая снижается по сравнению с соединениями 1, 33 и 34.^{47,91}

Обращает на себя внимание значительное понижение частоты поглощения ν_{C=C} в спектрах N-замещенных β-(5-аминофурил-2)-α-метилнитроэтиленов (33, R = Me₂N, PhNMe, морфолино) (1645–1638 см^{−1}) по сравнению с остальными соединениями того же ряда (R = H, Me, Cl, Br, NO₂; 1663–1653 см^{−1}).⁹¹ Это можно объяснить прямым полярным сопряжением в молекулах β-(5-аминофурил-2)-α-нитроэтиленов и приближением их к плоской структуре.

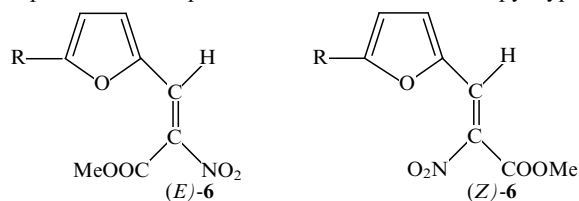
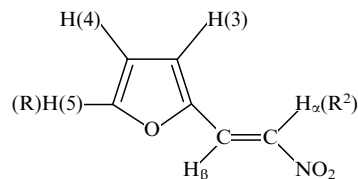


Таблица 2. Данные спектров ПМР β -(5-R-фурил-2)- α -R²-нитроэтиленов

R	R ²	δ , м.д.					КССВ, Гц				Растворитель	Ссылки
		H(3)	H(4)	H(5)	H α	H β	J ₃₄	J ₃₅	J ₄₅	J _{$\alpha\beta$}		
H	H	7.15	6.67	7.80	7.57	7.90	3.55	0.72	1.83	13.30	Ацетон-D ₆	8, 108, 109
H	H	6.81	6.53	7.25	7.66	7.37	3.48	0.72	1.82	13.26	CS ₂	8, 109
H	H	7.00	6.65	7.70	7.53 ^a	7.81 ^b	3.60	—	1.80	13.00	CCl ₄	110
H	H	6.03	6.05	7.01	7.04	7.55	3.40	—	1.80	13.50	C ₆ D ₆	110
H	H	6.89	6.56	—	7.53	7.70	3.53	—	—	13.10	CDCl ₃	18
H	E	6.90	6.67	7.56	—	7.80	—	—	—	—	CDCl ₃	39
H	B	6.93	6.70	7.60	—	7.90	—	—	—	—	CDCl ₃	39
NO ₂	H	5.33	6.21	—	6.78	6.72	4.03	—	—	13.10	CDCl ₃	18
NO ₂ ^b	H	—	8.25	—	8.20	8.46	—	—	—	14.00	Ацетон-D ₆	80
Br	H	6.51	6.83	—	7.66	7.50	3.51	—	—	13.10	CDCl ₃	18
PhS	H	6.50	6.74	—	7.51	7.29	3.50	—	—	13.10	CDCl ₃	18
PhSO ₂	H	6.89	7.24	—	7.66	7.55	3.47	—	—	13.80	CDCl ₃	18
3-NO ₂ C ₆ H ₄	H	6.25	7.53	—	7.95	7.80	3.80	—	—	13.40	CDCl ₃	18
Me ₂ N	H	7.16	7.38	—	8.15	8.07	3.79	—	—	13.50	CDCl ₃	18

^a Вычислено по уравнению Паскаля: ¹¹¹ $\delta_{H\alpha}$ = 7.65 м.д.; $\delta_{H\beta}$ = 8.10 м.д.

^b β -(3,5-Динитрофурил-2)нитроэтилен.

(*E*)- и (*Z*)-Изомеры метиловых эфиров β -(5-R-фурил-2)- α -нитроакриловых кислот (**6**) различаются по частотам поглощения ν_{as} и ν_s α -нитрогруппы. Полосы поглощения этих колебаний в спектрах (*E*)-изомеров находятся в более низкочастотной области (1542–1540 и 1330–1321 см⁻¹), чем аналогичные полосы в спектрах (*Z*)-изомеров (1552–1549 и 1375–1373 см⁻¹).⁵³

В ИК-спектрах α -нитро- α -(5-нитрофурил-2)- β -арил-этиленов **17** валентные связи C=C представлены полосами поглощения средней интенсивности в регионе 1670–1645 см⁻¹.^{81,82} Введение в фенильное кольцо электронодонорных заместителей (Me, MeO, Me₂N) вызывает смещение полос в низкочастотную область; электроноакцепторные заместители (NO₂, CN) вызывают противоположный сдвиг. В области симметричных валентных колебаний NO₂-группы в спектрах этих соединений наблюдаются две полосы поглощения при 1340–1310 и 1360–1350 см⁻¹. Полоса в более высокочастотной области соответствует колебаниям нитрогруппы в фурановом кольце.⁸¹

В спектрах α -нитро- α -(5-нитрофурил-2)- β -(5-R-фурил-2)-этиленов **18** к валентным колебаниям связи C=C относятся максимумы поглощения в области 1655–1640 см⁻¹ (R = H, Me, Br, I, NO₂) или в области 1662–1650 см⁻¹ (R = арил).⁸⁴ Асимметричные валентные колебания NO₂-групп представлены полосами поглощения при 1560–1540 см⁻¹, а симметричные колебания – двумя полосами при 1340–1315 см⁻¹ (α -нитрогруппа) и 1365–1355 см⁻¹ (нитрогруппа в фурановом кольце).

4. Спектры ПМР фурилнитроалкенов

В спектрах ПМР β -(5-R-фурил-2)- α -R²-нитроэтиленов (**1**, **33–35**) имеются резонансные полосы трех или двух протонов фуранового цикла в виде дублетов с обычными для них величинами хмсдвигов и КССВ.^{104,107,108} В табл. 2 приведены значения хмсдвигов наиболее характерных протонов в спектрах ПМР некоторых нитроалкенов фуранового ряда. В зависимости от характера заместителей R в фурановом кольце и природы растворителя сигналы протонов фурано-

вого цикла наблюдаются в интервалах 5.33–7.16 H(3), 6.05–7.53 H(4) и 7.01–7.80 м.д. H(5).

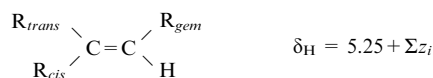
Протоны при двойной связи β -(5-R-фурил-2)нитроэтиленов **1** дают дублетные сигналы в областях 6.78–8.20 м.д. (H α) и 6.72–8.46 м.д. (H β) с КССВ 13.0–14.0 Гц, что является характерным для протонов в *транс*-положении при двойной связи.¹⁰⁵ Таким образом, значения КССВ (³J $\alpha\beta$) протонов нитровинильной группы являются еще одним подтверждением (*E*)-конфигурации нитроэтиленов данного типа.

Таблица 3. Данные⁵³ спектров ПМР *E*- и *Z*-изомерных метиловых эфиров β -(5-R-фурил-2)- α -нитроакриловых кислот **6**

R	Изомер	$\delta_{H\beta}$, ^a м.д.	$\Delta\delta_{H\beta}$, м.д.	δ_{MeO} , м.д.	$\Delta\delta_{MeO}$, м.д.
H	<i>Z</i>	7.25	0.50	3.81	0.06
	<i>E</i>	7.75		3.87	
Br	<i>Z</i>	7.20	0.55	3.81	0.09
	<i>E</i>	7.75		3.90	
I	<i>Z</i>	7.20	0.50	3.81	0.14
	<i>E</i>	7.70		3.95	
Me	<i>Z</i>	7.22	0.53	3.80	0.10
	<i>E</i>	7.75		3.90	
MeOOC	<i>Z</i>	7.37	0.40	3.86	0.14
	<i>E</i>	7.77		4.00	
NO ₂	<i>Z</i>	7.28	0.49	3.86	0.15
	<i>E</i>	7.77		4.01	

^a Рассчитанные значения: *Z*-изомер – $\delta_{H\beta}$ = 8.10 м.д.; *E*-изомер – $\delta_{H\beta}$ = 8.75 м.д.

В работе¹¹⁰ показано, что величины химсдвигов винильных протонов в спектре β-(фурил-2)нитроэтилена **1** хорошо коррелируются со значениями, рассчитанными по уравнению Паскаля¹¹¹ с учетом аддитивных инкрементов для различных протонов:



$$z_i^{gem} = 2.00; z_i^{trans} = 0.46; z_i^{cis} = 1.67$$

Ковач и соавт.⁵³ отмечают, что (*E*)- и (*Z*)-изомеры метиловых эфиров β-(5-*R*-фурил-2)-α-нитроакриловых кислот **6** могут быть идентифицированы на основе различия химсдвигов β-протона и протонов метоксигруппы. Сигнал винильного протона H_β в спектрах (*E*)-изомеров расположен в более слабом поле, чем в спектрах (*Z*)-изомеров (табл. 3). Такой значительный сдвиг сигнала этого протона вызван большей магнитной анизотропией нитрогруппы по сравнению с карбонильной группой. Химсдвиги H_β в (*E*)- и (*Z*)-изомерах этих нитроалкенов, были также рассчитаны по уравнению Паскаля с использованием аддитивных инкрементов:¹¹² δ_{H_β} для *E*-изомера 8.75 м.д.; δ_{H_β} для (*Z*)-изомера 8.10 м.д. Экспериментальные и расчетные значения химсдвигов H_β различаются ~ на 1 м.д., что является указанием на отклонения системы от планарной.

В спектрах ПМР (*E*)-α-нитро-α-(5-нитрофурил-2)-β-(*R*-фенил)этиленов (**17**) резонансный сигнал винильного протона наблюдается в интервале 8.45–8.81 м.д.,⁸¹ что хорошо совпадает с рассчитанным значением для (*E*)-изомера (8.23 м.д.). Сигналы протонов фуранового фрагмента проявляются в виде дублетов при 6.77–7.17 (H(3)) и 7.36–7.80 м.д. (H(4)) с J_{3,4} = 3.7–3.9 Гц, что является характерным для 2-замещенных 5-нитрофуранов.⁸ Авторы отмечают, что заместитель в фенильном радикале практически не оказывает влияния на сигнал винильного протона. Это может быть обусловлено непланарностью данных систем, в которых не осуществляется мезомерное влияние заместителей.

Для (*E*)-α-нитро-α-(5-нитрофурил-2)-β-(5-*R*-фурил-2)-этиленов (**18**) также характерно отсутствие влияния заместителя *R* в фурановом фрагменте на химсдвиг винильного

протона, который наблюдается в интервале 8.44–8.53 м.д. (см.⁸⁴). В случае (*E*)- и (*Z*)-изомеров α,β-ди-(5-нитрофурил-2)-нитроэтилена величина химсдвига этого протона находится в хорошем соответствии с вычисленными данными: (*E*)-**18**–8.58 (вычислено 8.23 м.д.); (*Z*)-**18**–7.31 (вычислено 7.45 м.д.).

Известно,^{8, 113} что константы дальнего (через пять связей) спин-спинового взаимодействия (⁵*J*) между β-протоном в боковой цепи и протонами в гетероциклическом кольце являются высоко стереоспецифичными и используются для определения наиболее предпочтительных конфигураций заместителей в боковой цепи. В табл. 4 приведены экспериментальные значения констант дальнего спин-спинового взаимодействия для β-(фурил-2)нитроэтилена, а также рассчитанные величины этих констант с использованием различных методов теории молекулярных орбиталей.¹¹⁴

Результаты расчетов заселенности конформационных состояний и барьеров внутреннего вращения методом МО как на уровне неэмпирического (*ab initio*), так и полумпирических (INDO2-MO-FRT, CNDO/2 и др.) приближений и высокая стереоспецифичность показывают для β-(фурил-2)нитроэтилена преобладание *s*-*транс*-конформера в полярных и неполярных растворителях. Наличие ⁶J_{β5} свидетельствует о существовании ассоциативной связи между H_α и H_β через гетероатом.¹⁰⁹

К выводу о высокой стереоспецифичности ⁵*J*, включающей ⁵J_{α5} и ⁵J_{α4}, авторы¹¹⁴ пришли, сравнивая экспериментальные значения КССВ с предсказанными по расчету методом конечных возмущений. Эта константа отражает передачу спин-спинового взаимодействия по σ-электронному механизму.

5. Квантовохимические расчеты молекул фурилнитроалкенов и их реакционная способность

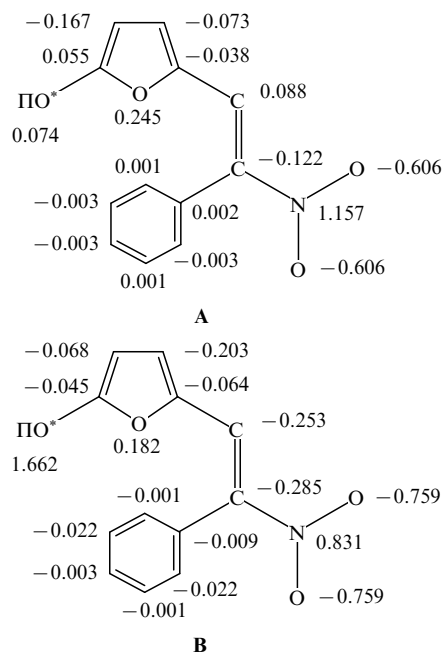
Выше отмечалось, что в ряду β-(*R*-фурил-2)-нитроэтиленов **1** из возможных плоских структур могут быть реализованы две пространственно незатрудненные формы: *транс*-*s*-*транс* (форма **A**) и *цис*-*s*-*транс* (форма **B**).^{41, 91}

Таблица 4. Значения констант дальнего спин-спинового взаимодействия в ПМР-спектре β-(фурил-2)нитроэтилена^{109, 114}

КССВ	Экспериментальные значения для <i>s</i> - <i>транс</i> , Гц		Расчетные значения, Гц			
	CS ₂	ацетон-D ₆	<i>s</i> - <i>транс</i> ^a	<i>s</i> - <i>цис</i> ^a	<i>s</i> - <i>транс</i> ^b	<i>s</i> - <i>цис</i> ^b
⁴ J _{α3}	–0.42	–0.40	–1.01	–0.94	–1.23	–0.16
⁵ J _{α4}	0.22	0.29	0.14	0.93	0.04	0.49
⁵ J _{α5}	0.54	0.53	0.67	–0.22	0.56	0.09
⁵ J _{β3}	0.58	0.58	0.62	0.41	–	–
⁶ J _{β4}	0.06	0.03	–0.22	–0.10	–	–
⁶ J _{β5}	0.50	0.48	0.40	0.51	–	–

^a Метод INDO-MO-FRT.

^b Метод CNDO-2.



Распределение π-электронной плотности β-(5-хлорфурил-2)-α-фенилнитроэтилена (**34**) в статическом (**A**) и переходном (**B**) состояниях; ПО* – псевдоорбиталь

Плоские структуры **A** и **B** должны быть энергетически более выгодными по сравнению с аналогичными структурами фурановых альдегидов и кетонов, из-за наличия в них сильного внутримолекулярного π - π -сопряжения фуранового кольца с нитровинильным фрагментом, показанного методом дипольных моментов и данными УФ-спектров.

Проведенный квантовохимический расчет (метод PMX) энергии конформеров **A** и **B** β -(фурил-2)нитроэтилена свидетельствует о том, что разность энергий двух плоских конформеров сравнительно невелика ($\Delta E = 0.143$ ккал/моль), а энергетическая невыгодность неплоской формы с перпендикулярным расположением фрагментов молекулы (диздральный угол $O-C-N$ 90° , *s*-90-конформер¹¹⁴) намного больше ($E^* \sim 10$ ккал/моль).⁹⁷ Этому соответствует и высокая выровненность π -связи $C(2) \cdots C_\beta \cdots C_\alpha \cdots N$ в плоских структурах β -(фурил-2)-нитроэтилена. Такая значительная энергия барьера вращения свидетельствует о высокой стабильности указанных конформеров и малой вероятности самопроизвольного переключения их друг в друга.^{97, 114}

В работе¹¹⁵ методом MOX охарактеризованы некоторые β -(5-R-фурил-2)- α -R²-нитроэтилены (**1**, **6**; R = H, NO₂; R² = H, MeOOC) с точки зрения их π -электронной структуры. Полученные авторами квантовохимические данные сравниваются с физическими свойствами (геометрия, спектры ИК, УФ, ПМР и ЯМР ¹³C).

Для обсуждения реакционной способности фурилнитроалкенов по отношению к нуклеофилам с помощью метода MOX были рассчитаны π -электронная структура и энергия молекул в статическом и переходном (ПС) состояниях для β -(5-хлорфурил-2)- α -R²-нитроэтиленов (**1**, **33**, **34**; R² = H, Me, Ph) (рисунк).^{91, 116} При этом предполагается, что в ПС нуклеофил и замещаемый атом хлора могут быть представлены через псевдоорбиталь (ПО), параметры которой приведены в работах.^{116–118}

Данные по распределению π -электронной плотности в молекуле β -(5-хлорфурил-2)- α -фенилнитроэтилена **34** в статическом и переходном состояниях показывают, что нуклеофильное замещение атома хлора в ПС сопровождается смещением π -электронной плотности на NO₂-группу, тогда как фенильная группа в электронных смещениях участия почти не принимает.⁹¹ В результате такого смещения π -электронной плотности величина энергии ПС снижается, т.е. нитрогруппа активирует нуклеофильное замещение.

В табл. 5 приведены некоторые индексы реакционной способности молекул β -(5-хлорфурил-2)- α -R²-нитроэтиленов. Разность энергии π -электронов молекулы в статическом и переходном состояниях в единицах резонансного радикала β ($\Delta E^{\pi/\beta}$) является π -электронной компонентой энергии активации и характеризует способность нуклеофильного замещения атома хлора.¹¹⁷ Величина π -электронной плотности q^7 в статическом приближении характеризует возможность присоединения по кратным связям.

Таблица 5. Индексы реакционной способности β -(5-хлорфурил-2)- α -R²-нитроэтиленов^{91, 117}

Вариант	Индекс	R ²		
		H	Me	Ph
1	$\Delta E^{\pi/\beta}$	2.861	2.893 ^a	2.834
	q^7	0.092	0.080 ^a	0.088
2	$\Delta E^{\pi/\beta}$	1.952	1.946	1.958
	q^7	0.192	0.128	0.172

^a Оценены методом теории возмущений¹¹⁶

Величина π -электронной плотности на атоме C _{β} убывает в ряду H > Ph > Me, поэтому в той же последовательности следует ожидать увеличения способности двойной связи к присоединению нуклеофилов.⁹¹

Следует отметить, что приведенные расчетные величины относятся к гипотетическим плоским моделям молекул. Если же учесть нарушение плоской конфигурации в соединениях **33** (R² = Me) и **34** (R² = Ph) и связанное с этим снижение делокализации π -электронного облака, то различия в способности к нуклеофильному присоединению в ряду R²: H > Ph > Me должны быть еще более заметными.

Величина $\Delta E^{\pi/\beta}$ мало изменяется в зависимости от заместителя R², причем это изменение различно для сопоставляемых вариантов параметров NO₂-группы.¹¹⁷ В связи с этим в работе⁹¹ предполагается, что взаимодействие заместителя R² с NO₂-группой изменяет степень ее сопряжения с кратной связью и управляет скоростью реакции нуклеофильного замещения атома хлора. В результате электронных эффектов, связанных с природой заместителя R² и изменением конфигурации, полярность связи C(5)–Cl (а следовательно, и скорость нуклеофильного замещения атома хлора) уменьшается при введении заместителя R² в следующем ряду: Me > Ph > H > Cl > Br.

Таким образом, при сопоставлении влияния заместителей R² на отношение к нуклеофилам можно сделать следующие выводы.

1. Наиболее склонны к реакциям замещения галогена β -(5-галогенфурил-2)- α -метилнитроэтилены (**33**, R² = Me).

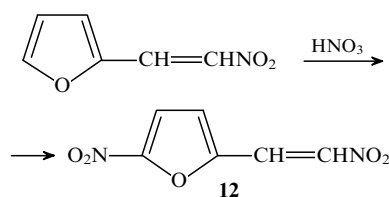
2. Реакции присоединения более характерны для β -(5-галогенфурил-2)нитроэтиленов (**1**, R² = H) и β -(5-галогенфурил-2)- α -галогеннитроэтиленов (**35**; R² = Cl, Br).

Согласно данным,¹¹⁹ при взаимодействии β -(5-галогенфурил-2)- α -R²-нитроэтиленов **1**, **33**–**35** с морфолином в случае R² = H (**1**) происходит полимеризация нитроалкенов; при R² = Me (**33**) идет замещение галогена морфолином; при R² = Ph (**34**) в реакционной смеси обнаружены продукты замещения и присоединения амина по двойной связи.

IV. Химические свойства

1. Реакции замещения в фурановом кольце

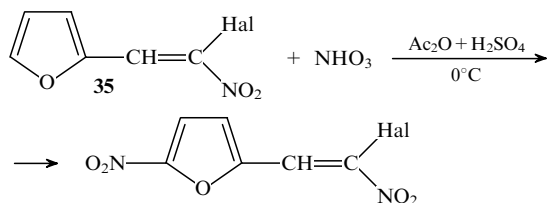
Наиболее изученной реакцией этого типа является нитрование β -(фурил-2)нитроэтилена (**1**), приводящее к β -(5-нитрофурил-2)нитроэтилену (**12**).



Назарова¹² проводила нитрование 10-кратным избытком дымящей HNO₃ в уксусном ангидриде при $-5 \div 0^\circ\text{C}$ и получила соединение **12** с выходом 60.5%. Сасаки⁷² использовал для нитрования 5-кратный избыток концентрированной HNO₃ в уксусном ангидриде, при этом выход нитроалкена **12** не превышал 35%.

Исследование нитрования β -(фурил-2)нитроэтилена представляет определенный теоретический интерес с точки зрения развития теории нитрования фуранов. Известно,⁸ что первым элементарным актом при нитровании ацидофобных фуранов является образование оксониевых соединений, которые затем либо перегруппировываются в производные 2,5-дигидрофурана, либо распадаются с раскрытием фуранового цикла на производные 1,4-бутандиола, которые быстро подвергаются осмолению.

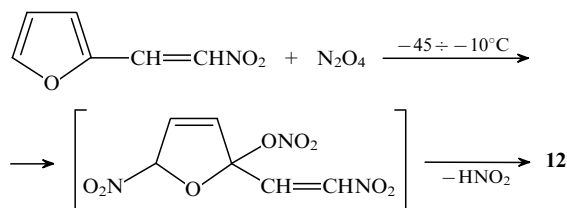
При нитровании β -(фурил-2)нитроэтилена (**1**) такой путь реакции исключается вследствие влияния электроакцепторной NO_2 -группы, которая снижает склонность фуранового кислорода к протонированию и тем самым стабилизирует всю фурановую систему в целом. Гиллер и Берклав¹²⁰ установили, что нитрование **1** наиболее целесообразно проводить дымящей HNO_3 в уксусном ангидриде (молярное соотношение $1:\text{HNO}_3:\text{Ac}_2\text{O} = 1:4:10$) в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 при $-10 \div -5^\circ\text{C}$; в этих условиях выход нитроалкена **12** составляет 70–80%. Авторы показали, что в данном случае истинным нитрирующим агентом является ион нитрония, образующийся в растворах HNO_3 в уксусном ангидриде, особенно в присутствии H_2SO_4 .



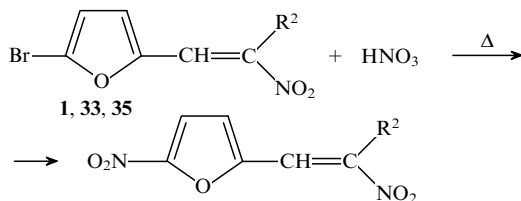
Hal = Cl, Br

При нитровании в аналогичных условиях β -(фурил-2)- α -галогеннитроэтиленов (**35**; $\text{R}^2 = \text{Cl}, \text{Br}$) с выходом 85–88% образуются β -(5-нитрофурил-2)- α -галогеннитроэтилены.^{47, 52, 91}

В работе¹²¹ показано, что нитроалкен **12** образуется с выходом 57% при действии 50-кратного избытка тетраоксида азота на β -(фурил-2)нитроэтилен при низких температурах в среде эфира.

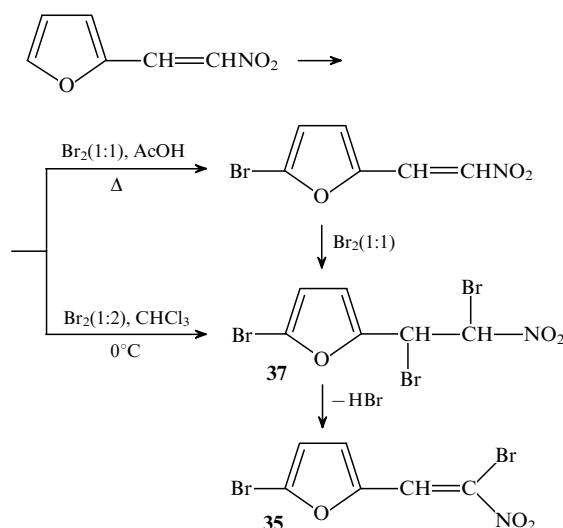


При нагревании β -(5-бромфурил-2)- α - R^2 -нитроэтиленов (**1**, **33**, **35**) с разбавленной HNO_3 происходит замещение атомов брома в фурановом кольце с образованием соответствующих 5-нитропроизводных.^{12, 41, 43, 47, 52, 91} Следует отметить, что 5-бромфурфурол в этих условиях не дает 5-нитрофурфурола.

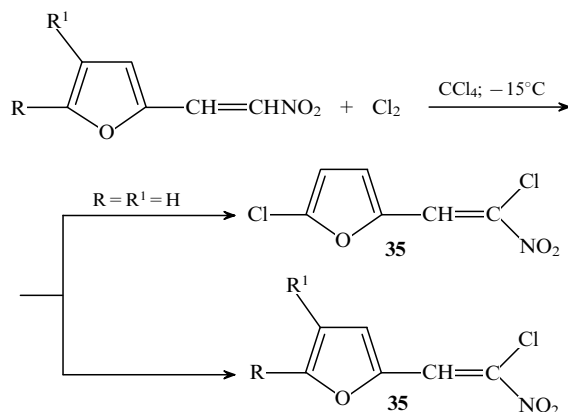


$\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Cl}, \text{Br}$

Кипячение β -(фурил-2)нитроэтилена **1** с эквимольным количеством брома в уксусной кислоте приводит к β -(5-бромфурил-2)нитроэтилену (**2**, $\text{R} = \text{Br}$).¹² В аналогичных условиях из β -(фурил-2)- α -хлорнитроэтилена получают β -(5-бромфурил-2)- α -хлорнитроэтилен (**35**; $\text{R} = \text{Br}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$). В то же время при бромировании **1** (молярное соотношение $1:\text{Br}_2 = 1:2$) в хлороформе на холоду или при бромировании β -(5-бромфурил-2)нитроэтилена образуется нестабильный трибромид **37**, разлагающийся при хранении и перегонке. Дегидробромированием последнего под действием водного раствора щелочи при 20°C синтезируют с выходом 64% β -(5-бромфурил-2)- α -бромнитроэтилен (**35**; $\text{R} = \text{R}^2 = \text{Br}$).⁵²

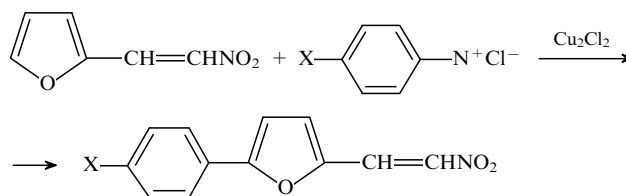


Согласно патентным данным¹²² при хлорировании нитроалкена **1** в хлороформе или CCl_4 при -15°C происходит одновременное замещение атомов водорода в положении 5 фуранового кольца и в α -положении винильного фрагмента с образованием β -(5-хлорфурил-2)- α -хлорнитроэтилена **35**. Хлорирование других β -(5- R -4- R^1 -фурил-2)нитроэтиленов в аналогичных условиях приводит к соответствующим α -хлорнитроалкенам **35** с выходом 61–96%.



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Br}, \text{I}; \text{R}^1 = \text{H}, \text{Br}$

В работах Олейник с соавт.^{98, 123, 124} впервые сообщается о синтезе (*E*)- β -(5-арилфурил-2)нитроэтиленов (**1**; $\text{R} = \text{арил}$; выход 40%) арилированием в условиях реакции Меервейна (водный ацетон, 40°C) β -(фурил-2)нитроэтилена солями диазония (молярное соотношение 1:1), содержащими электроакцепторные заместители в бензольном кольце.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$

Проведенное авторами с помощью спектроскопии ЭПР изучение промежуточных продуктов арилирования по реакции Меервейна позволило сделать вывод о радикальном характере данного процесса.¹²⁴

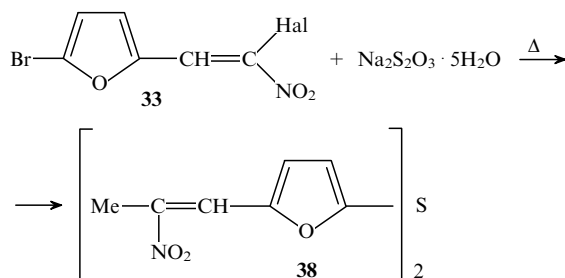
В гл. III было рассмотрено влияние некоторых факторов на реакционную способность β -(5-галогенфурил-2)- α - R^2 -нитроэтиленов по отношению к нуклеофильным реагентам.

Известно,⁹³ что в 5-галогенфурфурах проявляется в основном $-J$ -эффект галогенов и вследствие этого

C(5)-атом фуранового цикла приобретает положительный заряд, увеличивающийся в ряду $I < Br < Cl$. В этом же направлении увеличивается подвижность галогенов по отношению к нуклеофильным реагентам. В случае же β -(5-галогенфурил-2)нитроалкена n - π -взаимодействие с ядром фурана выражается + M -эффектом, что должно уменьшать положительный заряд на атоме C(5) и приводить к затруднению замещения нуклеофильными реагентами по сравнению с галогенфурфурами. Особенно сильно последнее проявляется для β -(5-хлорфурил-2)- α - R^2 -нитроэтиленов (**1**, **33**, **35**; $R^2 = H, Me, Ph, Cl, Br$), о чем свидетельствует максимальная величина $\mu_{вз}$ в этом случае (см. табл. 1).

В работах ^{43, 45} показано, что при действии нуклеофильных реагентов (вторичных аминов, $Na_2S_2O_3$) на β -(5-галогенфурил-2)- α -метилнитроэтилены **33** происходит замещение галогена в положении 5 фуранового кольца, тогда как в случае β -(5-галогенфурил-2)нитроэтиленов **1** имеет место полимеризация или присоединение по двойной связи. Эти факты можно объяснить следующим образом. Реализация прямого полярного сопряжения в плоской структуре **1** ($R^2 = H$) приводит к появлению высокого положительного заряда на β -атоме винильного фрагмента. Одновременно в этих соединениях + M -взаимодействие галогенов в положении 5 с ядром фурана понижает эффективный положительный заряд на атоме C(5) фурана. Напротив, введение в α -группу метильной группы, нарушая плоскую конфигурацию молекулы, снижает степень сопряжения и, следовательно, способствует повышению положительного заряда на C(5)-атоме фурана ($-J$ -эффект галогена) и нуклеофильному замещению.

Взаимодействие β -(5-бромфурил-2)- α -метилнитроэтилена (**33**) с тиосульфатом натрия в водном спирте (кипение, 2 ч) приводит к бис-[5-(β -нитропропенил)фурил-2]сульфиду (**38**).⁴³

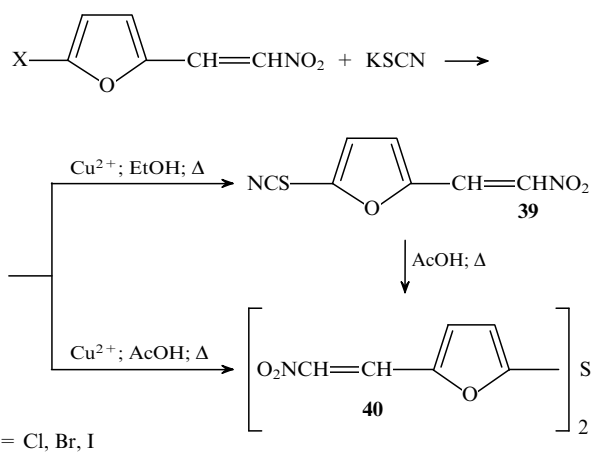


Следует отметить, что β -(фурил-2)- α -метилнитроэтилен не присоединяет тиосульфат натрия по двойной связи, по-видимому, метильная группа снижает реакционную способность последней.⁴³

В то же время Назарова и соавт.^{125, 126} установили, что β -(5-галогенфурил-2)нитроэтилены при действии роданида калия или сульфида натрия образуют продукты замещения галогена в фурановом кольце, т.е. при взаимодействии с указанными реагентами они ведут себя аналогично нитроалкенам **33**.

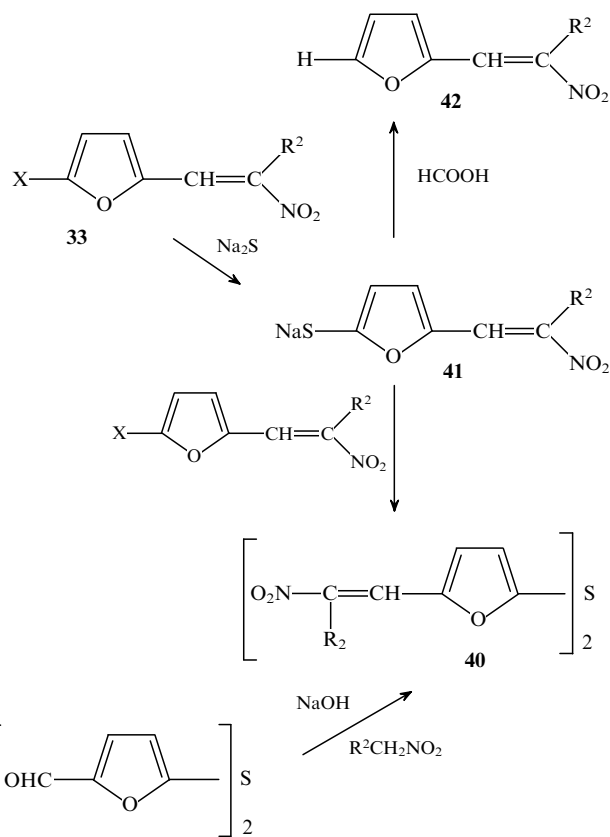
Реакция обмена брома на родангруппу в нитроалкенах **1** происходит только при длительном кипячении реагентов в безводных растворителях (аcetоне, метаноле, этаноле) в присутствии солей меди или кобальта. При этом с выходом 78–85% образуется β -(5-тиоцианатофурил-2)нитроэтилен (**39**), который является более устойчивым соединением, чем 5-тиоцианатофурфуrol.¹²⁵

Взаимодействие **1** с роданидами калия или бария в уксусной кислоте в присутствии солей меди или кобальта приводит к сульфиду **40**, который образуется также при гидролизе тиоцианата **39** в уксусной кислоте.¹²⁶ Реакцией β -(5-галогенфурил-2)- α - R^2 -нитроэтиленов (**1**, **33**; $R^2 = H, Me$) с сульфидом натрия получают Na-производные β -(5-меркаптофурил-2)- α - R^2 -нитроэтиленов (**41**), обработка кото-



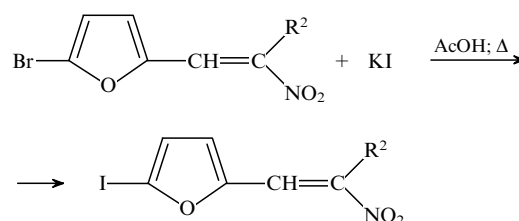
X = Cl, Br, I

рых муравьиной кислотой дает соответствующие меркаптаны **42**. Взаимодействием Na-производных **41** с β -(5-галогенфурил-2)нитроэтиленами **1** и **33** синтезируют сульфиды **40** ($R^2 = H, Me$).¹²⁶



X = Br, I; $R^2 = H, Me$

Строение сульфидов **38** и **40** было подтверждено также встречным синтезом – конденсацией бис-(5-формилфурил-2)-сульфида с нитрометаном или нитроэтаном в присутствии щелочи.

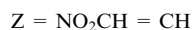
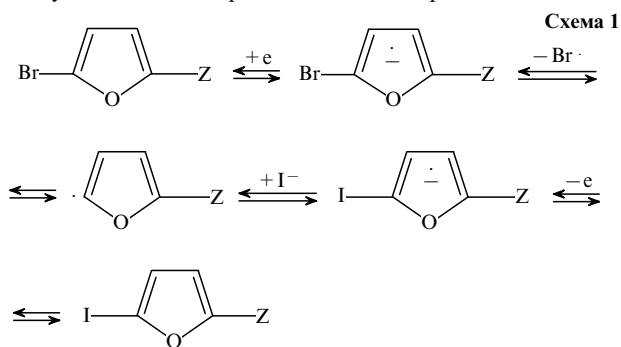


$R^2 = H, Me, Cl, Br$

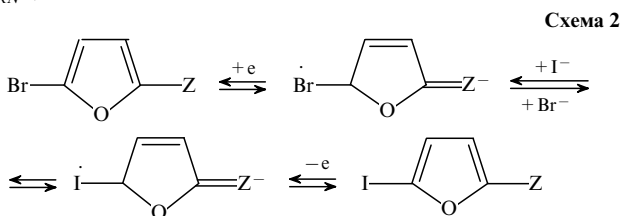
Препаративным способом получения β -(5-иодфурил-2)- α -R²-нитроэтиленов (**1**, **33**, **35**; R² = H, Me, Cl, Br) является реакция нуклеофильного замещения атомов брома в соответствующих 5-бромпроизводных.^{12, 30, 43, 47} Реакция обмена брома на иод происходит при кипячении субстратов с иодидом калия в уксусной кислоте в течение нескольких часов; целевые 5-иодпроизводные образуются при этом с выходом 50–82%.

Отметим, что атомы хлора или брома в β -(5-нитрофурил-2)- α -галогеннитроэтиленах в аналогичных условиях не обмениваются на иод.³⁰

В работе¹²⁷ изучена кинетика реакции обмена брома на иод в β -(5-бромфурил-2)нитроэтилене. Установлено, что реакция обратима и ингибируется окислителями (кислород воздуха, ароматические нитросоединения, основания Шиффа). Автором предложен скрыто-восстановительный механизм реакции, который может реализоваться согласно двум схемам. По схеме 1, которая включает обратимый перенос электрона из восстановительного фона, создаваемого иодид-анионами, на молекулу галогенфурана, предполагается промежуточное образование анион-радикала с последующим элиминированием из него бром-иона.



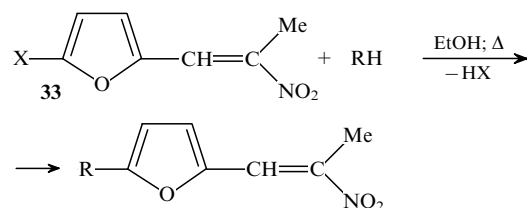
Полученный при этом фурил-радикал реагирует с одним из галогенид-анионов реакционной смеси с образованием либо исходного, либо конечного продуктов. В то же время можно допустить, что фурил-радикал не образуется в этой реакции как кинетически независимая частица: не выходя из реакционной «клетки», он взаимодействует со вторым анионом, который также включен в активированный комплекс. В предельном случае здесь возможна синхронная реакция взаимного обмена галогенов в анион-радикалах (изображенных на схеме 2 в мезомерной форме с разделением радикального и ионного фрагментов) – в символах терминологии Баннета¹²⁸ этот механизм можно обозначить как S_{RN2}.



Следует отметить, что в порядке убывания скорости реакции обмена брома на иод заместители Z располагаются в ряд: CH = CHCOPh > CHO > Ac > CH = CHNO₂, который не соответствует активирующей силе указанных группировок в реакциях, проходящих по классическому стадийному механизму типа «присоединение – элиминирование».¹²⁷ Последний характерен, например, для реакций 2-замещенных 5-галогенфуранов со вторичными аминами.¹²⁹

В гл. III отмечались некоторые закономерности взаимодействия фурилнитроалкенов со вторичными аминами. Назарова и соавт.^{45, 119} установили, что наиболее гладко

реакция нуклеофильного замещения галогена на остатки вторичных аминов происходит с β -(5-галогенфурил-2)- α -метилнитроэтиленами **33**.

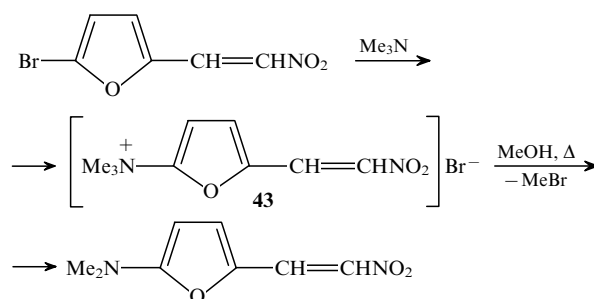


X = Br, I; R = морфолино, PhNMe

Строение продуктов замещения было подтверждено встречным синтезом из соответствующих N-замещенных 5-аминофуруролов. Авторы отмечают, что при введении в реакцию пиперидина, диэтиламина или диметиламина нуклеофильной атаке подвергается также и двойная связь. Реакция β -(5-бромфурил-2)нитроэтилена со вторичными аминами протекает очень бурно и приводит к продуктам полимеризации исходного алкена.

Новиков и соавт.¹³⁰ в результате изучения кинетики взаимодействия β -(5-галогенфурил-2)нитроэтиленов **1** со вторичными аминами (диметиламином, пиперидином и морфолином) показали, что реакция обмена галогенов идет на фоне обратимого взаимодействия амина с нитровинильной группировкой. При этом последняя реакция «несимметрична» по механизму – присоединение происходит как катализируемая основанием стадийная реакция, элиминирование же является синхронным мономолекулярным процессом.

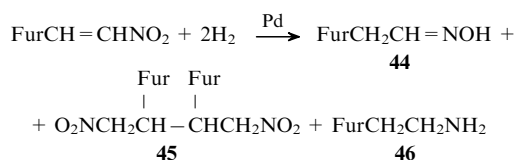
При взаимодействии бромпроизводного **1** с триметиламином в бензоле с количественным выходом образуется четвертичная аммониевая соль **43**, которая при кипячении в метаноле превращается с выходом 51% в β -(5-диметиламинофурил-2)нитроэтилен.¹³



2. Восстановление фурилнитроалкенов

Известно,^{1–3} что при восстановлении непредельных нитросоединений в зависимости от выбранного метода восстановления, природы восстановителя и условий процесса образуются различные классы органических соединений. Фурилнитроэтилены с этих позиций не являются исключением среди других нитроалкенов.

Фрейдлин и соавт.¹³¹ изучили реакцию гидрирования β -(фурил-2)нитроэтилена в присутствии Pd-черни в различных растворителях при атмосферном давлении и 25°C. Реакция протекает по нулевому порядку относительно нитроалкена, скорость поглощения водорода остается постоянной до полного превращения исходного соединения.

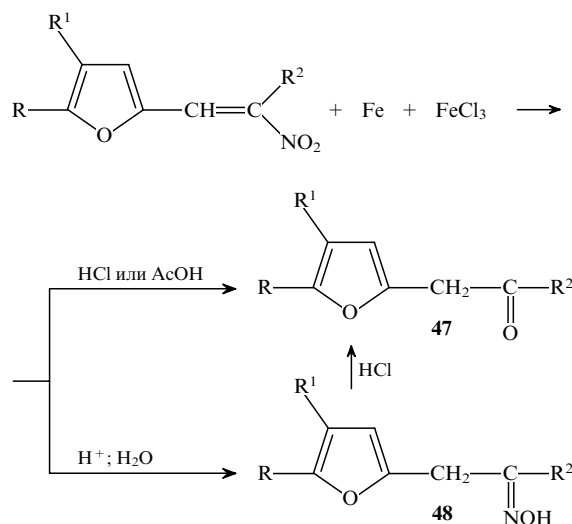


Основными продуктами реакции являются оксим фурилацетальдегида **44** и гидродимер – 2,3-ди(фурил-2)-1,4-динитробутан (**45**), в незначительных количествах образуется 1-амино-2-(фурил-2)этан (**46**).

При гидрировании **1** в смеси этанол–уксусная кислота (1:1) выход оксима **44** достигает 97%. При проведении гидрирования в этаноле или диоксане выход оксима **44** составляет 25–54% наряду с гидродимером **45**; реакция димеризации подавляется в присутствии слабых органических кислот (НСООН, АсОН). Отметим, что в сравнимых условиях нитроалкен **1** гидрируется примерно с такой же скоростью, как и β-нитростирол; скорость гидрирования тиофенового аналога – β-(тиенил-2)-нитроэтилена – значительно ниже.¹³¹

При восстановлении β-(фурил-2)нитроэтилена **1** цинковой пылью в уксусной кислоте образуется оксим **44** с выходом 60–70%.^{16, 57}

Восстановление β-(5-R-4-R¹-фурил-2)-α-R²-нитроэтиленов действием железных опилок и FeCl₃ в соляной кислоте (85–95°C, 5–6 ч)^{37, 48, 132, 133} или в уксусной кислоте (80–100°C, 1.5 ч)⁴⁴ приводит к кетонам фуранового ряда с карбонильной группой в положении 2 боковой цепи **47** или к их оксима **48**, которые труднодоступны другими методами.

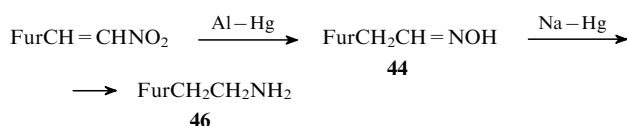


R = H, Me, 4-ClC₆H₄; R¹ = H, Me; R² = Me, Et, Pr, Ph

Установлено, что увеличение избытка кислоты благоприятствует образованию кетонов **47** (выход которых составляет обычно 35–70%), а уменьшение ее количества повышает выход кетоксимов **48**.

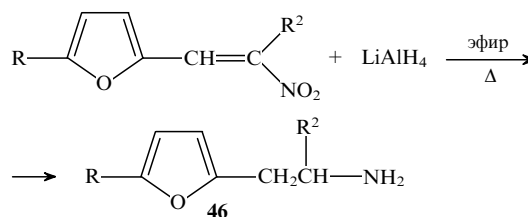
В работе¹³² рекомендуется проводить восстановление β-(4-метилфурил-2)-α-метилнитроэтилена смесью Fe + FeCl₃ в 30%-ной HCl с последующей обработкой продукта реакцией раствором TiCl₃ и ацетата аммония в воде.

Японские ученые¹⁴ ступенчатым восстановлением β-(фурил-2)-нитроэтилена амальгамой алюминия в эфире, а затем амальгамой натрия в смеси этанол–уксусная кислота синтезировали 1-амино-2-(фурил-2)этан (**46**).



Известно,¹³⁴ что C=C-связь, инертная к действию литийалюминийгидрида, легко восстанавливается в случае сопряжения ее с электроноакцепторными группами. Поэтому литийалюминийгидрид с успехом применяется при восстановлении самых разнообразных нитроалкенов.¹ Строение продуктов реакции в большой степени зависит от условий восстановления, в первую очередь от температуры.

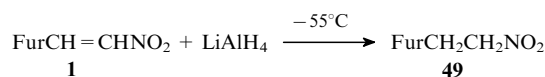
Так, например,^{13, 25, 38, 98, 135} при восстановлении фурил-нитроалкенов в кипящем эфире (молярное соотношение нитроалкен : LiAlH₄ = 1:2) процесс завершается образованием соответствующих фурилэтиламин **46**, выход которых составляет 52–65%.



R = H, Me, 4-ClC₆H₄; R² = H, Me

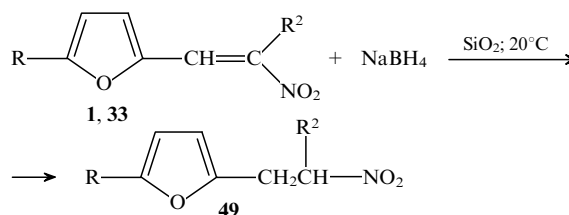
Следует отметить, что данный метод является наиболее эффективным способом получения 2-амино-1-(5-R-фурил-2)-пропанов (**46**; R = H, Me; R² = Me) – нетоксичных аналогов известного препарата амфетамина.³⁸

Восстановление β-(фурил-2)нитроэтилена 0.5 экв. LiAlH₄ при низкой температуре (–55 ÷ –60°C) не затрагивает нитрогруппы, восстанавливается только двойная связь, и процесс завершается образованием 1-нитро-2-(фурил-2)-нитроэтана **49**, однако реакция сопровождается значительным осмолением, и выход¹³⁶ нитроалкана **49** не превышает 16%.



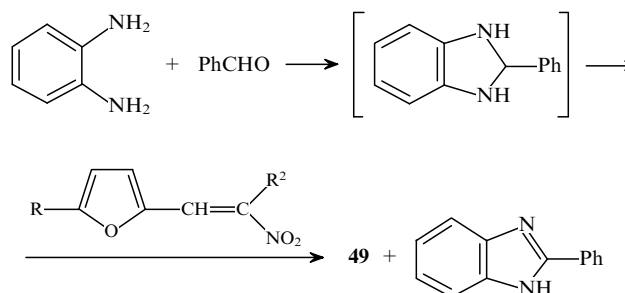
При восстановлении нитроалкена **1** действием триметоксинатрийборгидрида в эфире (–40°C, молярное соотношение 1:1:3) или литийборгидрида в эфире (–73°C, молярное соотношение 1:0.5)¹³⁶ выход нитроалкана **49** удается повысить до 28–31%.

Согласно данным работы¹³⁷ при восстановлении фурил-нитроалкенов **1** и **33** натрийборгидридом (молярное соотношение 1:4) в присутствии силикагеля в смеси хлороформ–пропанол-2 (20°C, 2–4 ч) соответствующие 1-нитро-1-R²-2-(5-R-фурил-2)этаны (**49**) могут быть получены с выходом 33–43%.



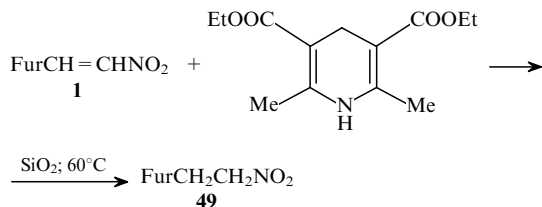
R = H, Me, NO₂; R² = H, Me

В качестве селективного восстановителя двойной связи в фурилнитроалкенах **1** и **33** использовали 2-фенилбензимидазолин, генерируемый *in situ* из *o*-фенилендиамин и бензальдегида.^{137, 138} Согласно этому методу нитроалканы **49** образуются с выходом 45–65% при взаимодействии нитроалкенов



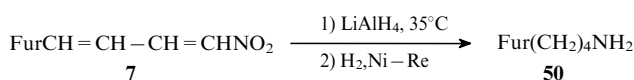
с *o*-фенилендиамином и бензальдегидом (молярное соотношение 1.0:1.2:1.2) в бутаноле-1 при 20°C.

Японские ученые^{139, 140} предложили эффективный метод селективного восстановления двойной связи в сопряженных нитроалкенах при действии диэтилового эфира 2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоновой кислоты (эфира Гангча) в присутствии силикагеля. При восстановлении этим реагентом β-(фурил-2)нитроалкена в бензоле (60°C, 20 ч) выход нитроалкана **49** достигает 93%. Авторы отмечают, что без силикагеля восстановление не происходит.



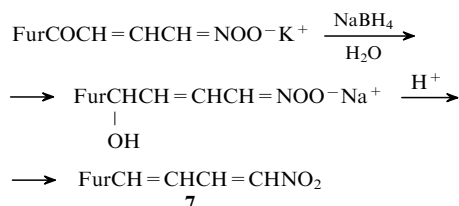
Восстановление этим методом β-(фурил-3)нитроэтилена (**9**) приводит с выходом 94% к 1-нитро-2-(фурил-3)этану,⁷⁰ который является ключевым соединением в синтезе различных лимонидных структур⁶⁹ и феромона диендрозалина.⁷⁰

Восстановление 1-(фурил-2)-4-нитробутадиена (**7**) избытком литийалюмогидрида в кипящем эфире вместо ожидаемого 4-амино-1-(фурил-2)бутана **50** приводит к образованию смеси четырех неидентифицированных продуктов неполного восстановления.¹⁴¹ Эта смесь без дополнительной очистки была подвергнута каталитическому гидрированию над никелем Ренея (метанол, 20°C, начальное давление водорода 120 атм); при этом амин **50** образуется с выходом 61%.



Авторы отмечают, что каталитическое гидрирование нитродиена **7** с целью получения амина **50** в одну стадию даже в мягких условиях приводит к смолообразным продуктам.

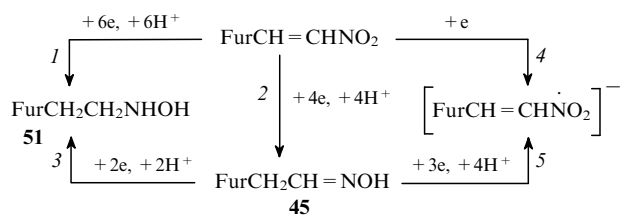
При восстановлении К-соли аци-формы 4-нитро-1-(фурил-2)бут-2-ен-1-она (**32**) натрийборгидридом в воде при 20°C образуется⁸⁹ нестабильная Na-соль 4-нитро-1-(фурил-2)бут-2-ен-1-ола, которая при подкислении превращается с выходом 56% в нитродие **7**.



Такамото¹⁴² электрическим восстановлением получил 1-амино-2-(фурил-2)этан (**46**) из β-(фурил-2)нитроэтилена (выход 91%), применив в качестве катода амальгмированный никель, а в качестве анода – свинцовую пластинку (катодная жидкость – смесь этанол – уксусная кислота; анодная – разбавленная H₂SO₄). Электролиз проводился при 30–35°C, сила тока 4–4.5 А.

В работе¹⁴³ изучен механизм полярографического восстановления β-(фурил-2)нитроэтилена в зависимости от состава среды, а также протолитические превращения этого соединения.

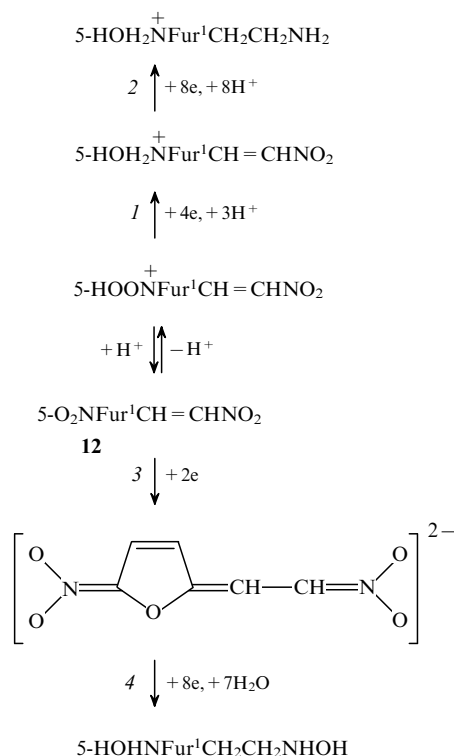
На основании данных полярограмм, снятых в водно-спиртовых буферных растворах Бриттона-Робинсона в интервале pH от 2 до 12 на фоне 0.1 М LiCl, авторы предложили следующую схему полярографического восстановления этого нитроалкена.



В кислых средах с малым содержанием этанола происходит 6е-восстановление до замещенного гидроксилamina **51** (1). В нейтральных средах происходит 4е-восстановление (2) до оксима **45**, а дальнейшая стадия присоединения двух дополнительных электронов (3) смещена к более отрицательным потенциалам (–0.85 ÷ –1.30 В) и проявляется в виде отдельной волны Б, *E*_{1/2} которой соответствует потенциалам электрохимического восстановления (ЭВ) оксимов.^{8, 144, 145}

В щелочной среде 4е-процесс (2) раздваивается на одно- (4) и трехэлектронную (5) стадии. Четкое разделение волн происходит при pH > 10, где наблюдается убывание всех волн. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что анионная форма соединения **1** полярографически неактивна. В растворах с большим содержанием спирта при pH < 7 восстановление происходит в две стадии (2) и (3). В щелочных средах и в ДМФА четко выражены процессы (4) и (5).

При ЭВ β-(5-нитрофурил-2)нитроэтилена (**12**) одновременно восстанавливаются два реакционных центра.^{8, 145, 146}



В водных и 10%-ных водно-спиртовых буферных растворах Бриттона-Робинсона в кислой среде (pH ≤ 3) при потенциалах 0 ÷ –0.1 В имеет место 4е-восстановление нитрогруппы, характерное для производных 5-нитрофурана (стадия (1)). При более отрицательных потенциалах (–0.3 ÷ –0.7 В) наблюдается следующая 8е-волна, соответствующая ЭВ нитрогруппы, сопряженной с двойной связью (стадия (2)).

В более щелочных средах (pH > 6) первичным актом ЭВ этого соединения является непосредственное присоединение двух электронов (3) ко всей системе сопряженных π-связей молекулы, после чего при потенциалах –1.45 В следует 8е-процесс (4) ЭВ образовавшегося дианиона. В пользу такого несколько необычного механизма ЭВ свидетельствует наличие на полярограмме четко выраженной 2е-волны, неза-

висимость ее $E_{1/2}$ от pH, а также аналогия с механизмом ЭВ *n*-динитробензола.¹⁴⁶

При pH = 9 на полярограмме наблюдается резкое уменьшение высоты всех волн. Спектрофотометрические исследования свидетельствуют о происходящих в этих растворах необратимых химических реакциях, продукты которых полярографически неактивны.¹⁴⁶

В работе¹⁴⁷ показано, что α -(5-нитрофурил-2)- β -арил- α -нитроэтилены (**34**) восстанавливаются на ртутном капельном электроде в двух или трех одноэлектронных волнах ($E_{1/2}^1 = -0.6$ В; $E_{1/2}^2 = -1.25$ В; $E_{1/2}^3 = -1.4$ В по сравнению с 1 М LiCl на каломельном электроде). При этом возникают нестабильные радикалы с периодом жизни несколько секунд и с центром неспаренного электрона на нитрогруппе (согласно данным ЭПР).

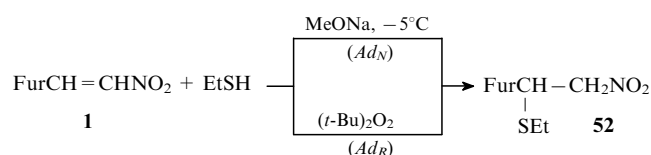
3. Реакции присоединения по двойной связи

В гл. III отмечалось, что склонность фурилнитроалкенов к реакциям нуклеофильного присоединения по активированной кратной связи зависит в первую очередь от строения нитроалкенильного фрагмента.

При рассмотрении реакций этого типа следует учитывать не только значительную полярность и легкую поляризуемость активированной двойной связи, но и большую вероятность делокализации отрицательного заряда в переходном состоянии. Эти факторы определяют исключительно высокую реакционную способность фурилнитроалкенов по отношению к таким нуклеофильным реагентам как амины, спирты, фенолы и меркаптаны. В результате присоединения этих реагентов с образованием связей C—S, C—O и C—N могут быть синтезированы разнообразные β -замещенные нитроалкильные производные фуранового ряда.

Однако необходимо отметить, что в большинстве случаев образующиеся аддукты являются (в отличие от аналогичных аддуктов в ряду алифатических, ациклических и ароматических нитроалкенов^{1–3}) термодинамически нестабильными и довольно быстро разлагаются и осмоляются.

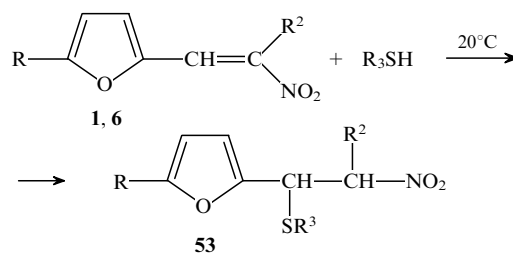
Этилмеркаптан присоединяется по двойной связи β -(фурил-2)нитроалкена как по нуклеофильному, так и по радикальному механизмам¹⁴⁸ с образованием стабильного 2-(фурил-2)-2-этилтио-1-нитроэтана (**52**).



Нуклеофильное присоединение проводилось в присутствии эквимолекулярного количества метилата натрия в метаноле при $-5 \div 0^\circ\text{C}$, радикальное присоединение – при нагревании реагентов в присутствии оксида *трет*-бутила в запаянных ампулах, причем в последнем случае выход аддукта значительно выше (~85%).

В серии работ чехословацких ученых^{149–155} с целью изучения механизма биологического действия и установления корреляции структура – активность фурилнитроалкенов **1** и **6** исследована кинетика их взаимодействия с различными меркаптанами в метаноле при 20°C , приводящего к 1- R^2 -2-(R^3 -тио)-2-(5- R -фурил-2)-1-нитроэтана **53**.

Авторы объясняют цитотоксичную и антимикробную активности производных винилфурана воздействием этих биоцидов на основные процессы энергетического метаболизма клетки, прежде всего на гликолиз. Основой такого взаимодействия является ингибирование некоторых энзимов – гексокиназы, фосфорфруктокиназы и глицерин-3-фосфатдигидрогеназы. Деактивирование этих энзимов является результатом прямого химического модифицирования их



R = H, Me, Br, I, MeOOC, NO₂; R² = H, MeOOC; R³ = PhCH₂, HOOCCH₂, HOCH₂CH₂, H₂NCH₂CH₂

каталитически активных HS-групп. Показателем антимикробного и цитотоксического действия фурилнитроалкенов является их способность к нуклеофильному присоединению меркаптопроизводных.¹⁵⁶

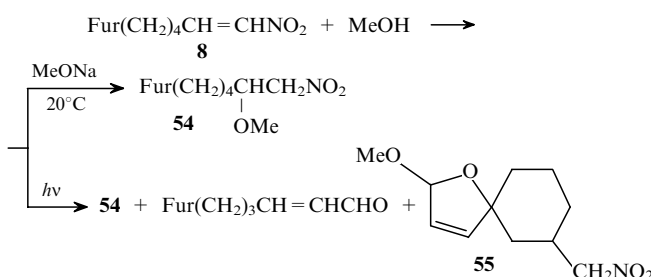
Кинетическое изучение реакций фурилнитроэтиленов с тиолами показало, что эти реакции протекают по механизму нуклеофильного присоединения, причем атака меркапто-аниона направлена на электронодефицитный атом углерода двойной связи. Установлено, что в водной буферной системе (pH = 4.9) реакции имеют константы скорости 2-го порядка; реакционная способность фурилнитроалкенов возрастает с увеличением электрооакцепторного характера заместителя как в положении 5 фуранового кольца, так и в α -положении нитровинильного фрагмента. С использованием констант Гаммета установлено, что эта закономерность имеет количественную зависимость. Например,¹⁵¹ при изучении взаимодействия метиловых эфиров β -(5- R -фурил-2)- α -нитроакриловых кислот **6** с меркаптоуксусной кислотой (25°C , водный буфер Кларка, pH = 4.9) найдено, что $\lg K = 1.134\sigma_p + 7.125$ (корреляционные коэффициенты $r = 0.971$, $n = 6$).

В зависимости от природы заместителей R и R² фурилнитроэтилены можно расположить в следующий ряд по убыванию их реакционной способности в реакциях с меркаптанами:^{151–153} NO₂, COOMe > COOMe, COOMe > I, COOMe > Br, COOMe > H, COOMe > Me, COOMe > NO₂, H > H, H.

Реакционная способность меркаптанов в реакциях с фурилнитроэтиленами повышается с увеличением их основности. Например,¹⁵³ для реакции меркаптанов с β -(5-нитрофурил-2)нитроэтиленом (25°C , pH = 4.4) установлена следующая закономерность в изменении их реакционной способности: HSCH₂COOH ($\text{pK}_a = 10.22$) $\gg$ HSCH₂CH₂OH ($\text{pK}_a = 9.72$) > PhCH₂SH ($\text{pK}_a = 9.43$) > глутатион ($\text{pK}_a = 8.56$) > HSCH₂CH₂NH₂ ($\text{pK}_a = 8.35$) > HSCH₂CH(NH₂)-COOH ($\text{pK}_a = 8.15$).

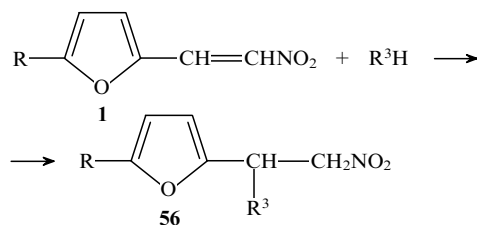
Следует, однако, отметить, что в указанных работах авторы проводили только кинетические измерения (главным образом спектрофотометрически) и не выделяли и не идентифицировали образующиеся аддукты **53**.

В работе⁶⁸ сообщается о присоединении метанола по двойной связи 1-нитро-6-(фурил-2)гексена-1 (**8**) при 20°C в присутствии каталитических количеств метилата натрия; в этих условиях выход метоксипроизводного **54** составлял 47%.



Авторы отмечают, что при облучении раствора **8** в метаноле УФ-светом (Hg-лампа высокого давления, 450 Вт, аргон) наряду с метоксипроизводным **54** образуются 6-(фурил-2)гекс-2-еналь и 2-метокси-6-нитрометил-1-оксапи-ро[4,5]дец-3-ен (**55**).

В результате нуклеофильного присоединения аминов к двойной связи β -(5-R-фурил-2)нитроэтиленов (**1**) образуются^{18, 155, 157} β -нитроамины **56**.



R = H, Br, NO₂, PhS, PhSO₂, 4-MeC₆H₄SO₂; R³ = пирролидино, пиперидино, морфолино, 4-фенилпиперазино, BuNH, PhNH, HOOCCH₂NH

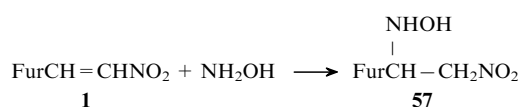
Взаимодействие β -(5-бромфурил-2)- и β -(5-нитрофурил-2)-нитроэтиленов с пирролидином и морфолином в этаноле, ацетоне, ДМФА или ДМСО даже при 20°C протекает со значительным осмолением и образованием нестабильных аддуктов. Стабильные аддукты удалось получить¹⁸ только при взаимодействии β -(фурил-2)- и β -(5-фенилтиофурил-2)-нитроэтиленов с 4-фенилпиперазином, при этом соответствующие β -нитроамины **56** (R = H, PhS; R³ = 4-фенилпиперазино) были выделены с выходом 80–90%.

Изучение кинетики реакции β -(фурил-2)нитроэтилена с вторичными аминами показало, что реакция имеет второй порядок по отношению к субстрату и первый порядок по отношению к нуклеофилу.^{18, 157} Скорость реакции при 25–45°C возрастает с увеличением нуклеофильности реагентов: пирролидин > пиперидин > морфолин. Большая константа скорости реакции нитроалкена **1** с пирролидином наблюдается в неполярных растворителях, она уменьшается с возрастанием полярности растворителя в ряду: гептан > толуол > диэтиловый эфир > ДМСО > метанол.^{18, 157}

По своему влиянию на скорость реакции присоединения вторичных аминов к нитроалкенам **1** (MeOH, 25°C) заместители R располагаются в следующий ряд: PhSO₂ > 4-MeC₆H₄SO₂ > PhS ~ Br > H, т.е. сильные электроакцепторные группы вызывают возрастание скорости реакции.^{18, 157}

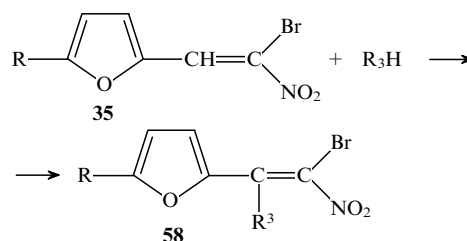
В работах^{155, 156} изучена кинетика взаимодействия метиловых эфиров β -(5-R-фурил-2)- α -нитроакриловых кислот (**6**) и β -(5-нитрофурил-2)нитроэтилена с бутиламином, анилином и некоторыми аминокислотами и показано, что в случае аминов константа скорости второго порядка значительно меньше, чем в случае меркаптанов.

Взаимодействие нитроалкена **1** с эквимолекулярным количеством гидроксиламина в метаноле приводит¹⁵⁸ к стабильному 2-гидроксиламино-2-(фурил-2)-1-нитроэтану (**57**), выход которого составляет 80%.

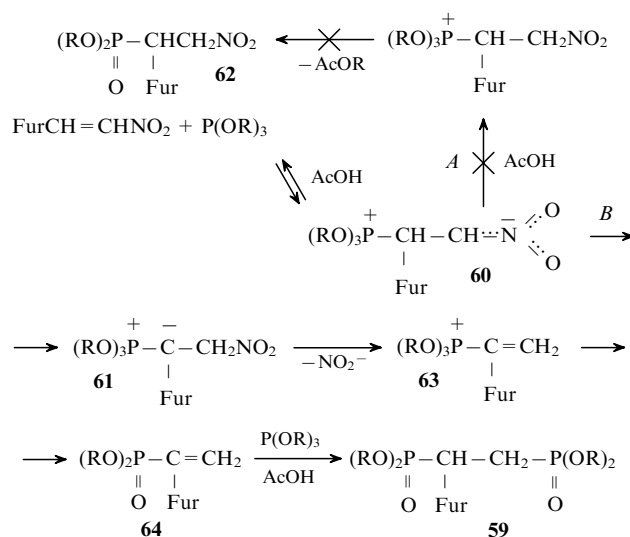


В работе¹⁵⁹ сообщалось, что β -(5-R-фурил-2)- α -бромнитроэтилены (**35**) реагируют со спиртами и вторичными аминами по механизму типа присоединение–элиминирование с образованием β , β -дизамещенных нитроэтиленов **58**.

Известно,^{160, 161} что реакции сопряженных нитроалкенов с эфирами кислот трехвалентного фосфора могут протекать по различным направлениям в зависимости от природы нитроалкена, окружения атома фосфора и среды.



Установлено, что взаимодействие β -(фурил-2)нитроэтилена с триалкилфосфитами в уксусной кислоте при 40°C протекает более энергично, чем с β -нитростиролом; при этом на 1 моль алкена расходуется 4 моля фосфита. В результате реакции удалось выделить^{162, 163} 1,2-бис-(диалкилфосфинил)-1-(фурил-2)этаны (**59**). Согласно предложенному механизму реакции,¹⁶³ образующийся первоначально продукт присоединения по кратной связи – бетаин **60** – может либо протонироваться уксусной кислотой (направление A), либо превращаться в фосфинилид **61** за счет миграции протона от α - к β -углеродному атому (направление B).

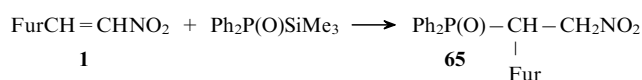


R = Me, Et

Диалкиловые эфиры 1-(фурил-2)-2-нитроэтилфосфиновой кислоты **62**, которые должны были бы образоваться в результате протонирования промежуточного бетаина **60**, в реакционной смеси не были обнаружены. Это свидетельствует о том, что скорость миграции протона от α - к β -атому в аддукте **60** даже в таком растворителе, как уксусная кислота, значительно превосходит скорость его протонирования.

Фосфинилид **61** стабилизируется за счет выброса нитрит-аниона с образованием катиона **63**, который далее превращается в 1-(диалкоксифосфинил)-1-(фурил-2)этилен (**64**) согласно второй стадии реакции Арбузова. Однако последний не удалось обнаружить в реакционной смеси из-за высокой скорости присоединения к нему триалкилфосфита, что приводит к конечному продукту **59**.

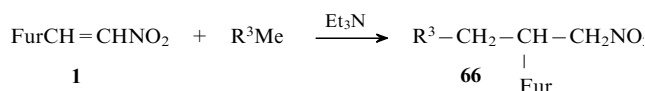
Согласно патентным данным,¹⁶⁴ реакция нитроалкена **1** с дифенил(триметилсилил)фосфиноксидом приводит к соответствующему β -нитроэтилфосфиноксиду **65**, выход которого составляет 80%.



Значительный теоретический и практический интерес представляют реакции присоединения к нитроалкенам фура-

нового ряда с образованием новых С—С-связей. Фурилнитроалкены достаточно легко вступают в реакцию Михаэля с самыми разнообразными СН-кислотами, образуя стабильные β-замещенные β-фурилнитроалкены.

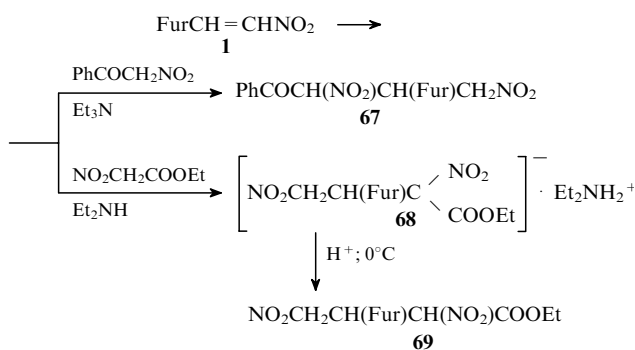
Например, при взаимодействии β-(фурил-2)нитроэтилена **1** с соединениями, содержащими активированные метильные группы (2,4,6-тринитротолуолом, 9-метилакридином, иод-метилатами хиальдина и 2-метилбензтиазола), в бензоле (20–80°C, 1–2 ч) в присутствии триэтиламина с выходом 63–84% образуются моноаддукты – 3- R^3 -1-нитро-2-(фурил-2)пропаны (**66**).¹⁶⁵



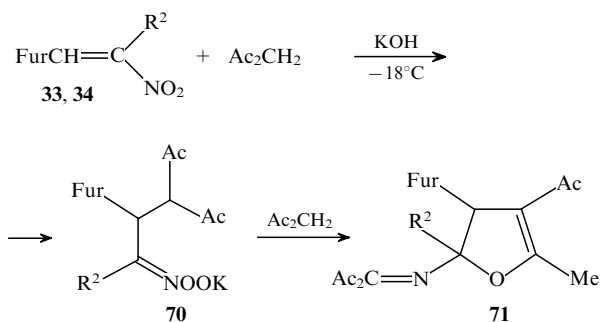
$\text{R}^3 = 2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2$, акридин-9-ил, 1-метилхинолин-2-илиний иодид, 3-метилбензтиазол-2-илиний иодид

Реакция нитроалкена **1** с бензоилнитрометаном в присутствии каталитических количеств триэтиламина в бензоле (80°C, 5–10 мин) приводит к α,γ-динитрокетону **67** (выход 50–54%).¹⁶⁶

Взаимодействие β-(фурил-2)нитроэтилена (**1**) с этиловым эфиром нитроуксусной кислоты протекает только в присутствии эквимолекулярных количеств диэтиламина и приводит к образованию диэтиламмониевой соли **68**, при подкислении которой при 0°C с выходом 25% получают этиловый эфир 2,4-динитро-3-(фурил-2)бутановой кислоты **69**.



В работах немецких ученых^{168, 169} сообщается о реакциях β-(фурил-2)-α- R^2 -нитроэтиленов (**33**, **34**; $R^2 = \text{Me}$, Ph) с ацетилацетоном. Взаимодействие этих реагентов в водном метаноле при –18°C в присутствии эквимолекулярных количеств щелочи приводит с выходом 80–88% к солям 5-ацито-5- R^2 -3-ацетил-4-(фурил-2)пентан-2-онов (**70**).¹⁶⁸

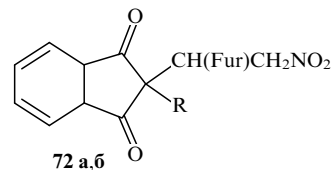


$\text{R}^2 = \text{Me}$, Ph

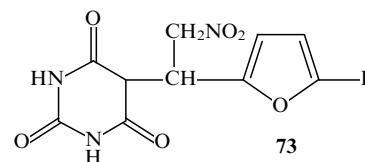
При проведении реакции с избытком β-дикетона¹⁶⁹ образуются с невысоким выходом 3-ацетил-2-метил-5-(диацетилметилена)амино-4-(фурил-2)-5- R^2 -4,5-дигидрофураны (**71**).

В результате взаимодействия β-(фурил-2)нитроэтилена с индандионом-1,3 и 2-фенилиндандионом-1,3 (фенилином) в

бензоле (20°C) в присутствии триэтиламина с выходом 50–56% синтезируют соответствующие бис- (**72a**) или моноаддукты (**72b**).¹⁷⁰



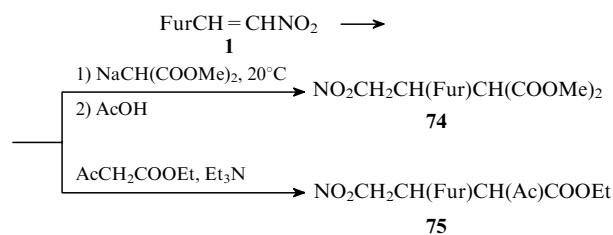
a: $\text{R} = \text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH(Fur)}$, б: $\text{R} = \text{Ph}$



$\text{R} = \text{H}$, Me , NO_2

При кипячении эквимолекулярных количеств β-(5- R -фурил-2)нитроэтиленов и барбитуровой кислоты в водном этаноле с выходом 73–90% получают¹⁷¹ моноаддукты **73**. Авторы отмечают, что реакция фурилнитроэтиленов с барбитуровой кислотой идет в более жестких условиях, чем с β-нитростиролом,¹ что обусловлено большим донорным влиянием фурильного фрагмента по сравнению с фенильным. Провести реакции при комнатной температуре как без основного катализатора, так и с его применением не удалось. При нагревании в присутствии щелочных катализаторов (т.е. в типичных условиях проведения реакции Михаэля) происходит частичное или даже полное осмоление.

Реакция натриймалонового эфира с β-(фурил-2)-нитроэтиленом **1** и последующая обработка уксусной кислотой приводит с выходом 87% к эфиру 4-нитро-2-метоксикарбонил-3-(фурил-2)бутановой кислоты (**74**) – ценному полупродукту для получения фурилсодержащих γ-аминокислот и пирролидонов.^{172, 173}

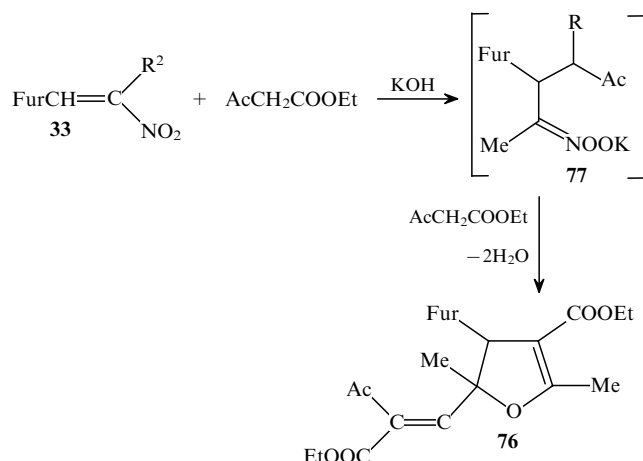


Направление взаимодействия ацетоуксусного эфира с нитроалкенами фуранового ряда зависит в первую очередь от строения последних. Например, реакцией ацетоуксусного эфира с β-(фурил-2)нитроэтиленом в присутствии триэтиламина (бензол, 20°C, 48–144 ч) с выходом 60–82% получают^{174, 175} эфир 2-ацетил-4-нитро-3-(фурил-2)-бутановой кислоты (**75**).

В то же время при взаимодействии ацетоуксусного эфира с β-(фурил-2)-α-метилнитроэтиленом (**33**) и КОН (молярное соотношение 3:1:1) в эфире с выходом 26% был выделен¹⁷⁶ эфир 5-[ацетил(этоксикарбонил)метиленамино]-2,5-диметил-4-(фурил-2)-4,5-дигидрофуран-3-карбоновой кислоты (**76**).

Авторы считают, что интермедиатом в данной реакции является К-соль **77** аци-формы аддукта состава 1:1, которая реагирует далее со второй молекулой ацетоуксусного эфира с образованием дигидрофурана **76**.

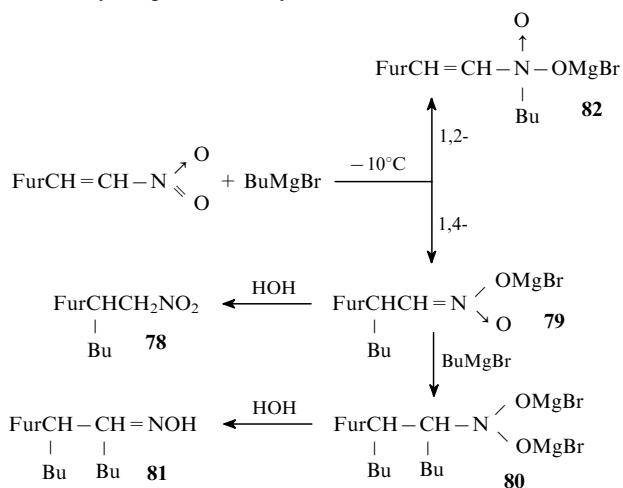
Следует отметить, что в литературе до настоящего времени отсутствуют сведения об участии фурилнитроалкенов в реакции Михаэля с такими активными СН-кислотами, как нитро- и гем-динитроалканами, тринитрометаном, бен-



зилцианидом, цианоуксусным эфиром, димедоном, циклопентадиеном-1,3 и др.

Известно,¹⁻³ что непредельные нитросоединения способны реагировать с металлоорганическими соединениями с образованием нитроалканов, производных изонитросоединений, оксимов и гидросиламина. Однако в литературе имеется только одно сообщение¹⁷⁷ о реакции β-(фурил-2)-нитроэтилена с бутилмагнийбромидом, приводящей с выходом 33% к 1-нитро-2-(фурил-2)гексану (**78**).

1,4-Присоединение реактива Гриньяра к сопряженной системе нитроалкена **1** дает преимущественно комплекс **79**, гидролиз которого приводит к нитроалкену **78**. Однако благодаря наличию в комплексе **79** системы —C=N→O становится возможным присоединение второй молекулы реактива Гриньяра и образование комплекса **80**, превращающегося при гидролизе в оксим **81**. Частично реактив Гриньяра присоединяется в положение 1,2 с образованием комплекса **82**, гидролиз которого приводит к N,N-дизамещенному гидросиламину.

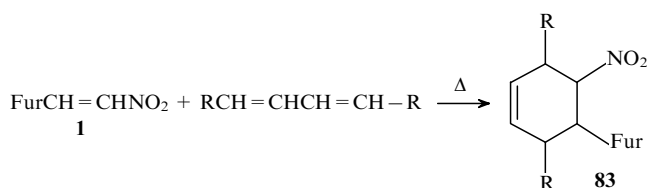


Авторы отмечают, что для подавления побочной реакции полимеризации нитроалкена процесс целесообразно проводить при 10°C с избытком реактива Гриньяра.

4. Реакция циклоприсоединения

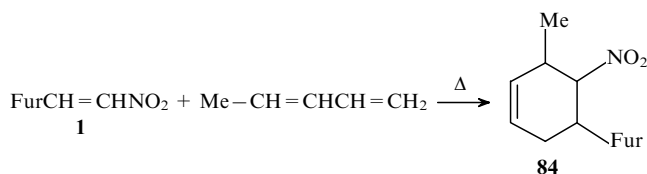
Согласно данным работы¹⁷⁸ при нагревании (150°C, 10–16 ч) β-(фурил-2)нитроэтилена (**1**) с бутадиеном и гекса-2,4-диеном (молярное соотношение 1:3) в присутствии гидрохинона в запаянной ампуле с выходом 45% образуются 4-нитро-5-(фурил-2)циклогексены (**83**). Авторы отмечают, что реакция сопровождается значительным осмолением.

Изучение циклоприсоединения нитроалкена **1** к пента-2,4-диену показало, что реакция протекает региоселективно с

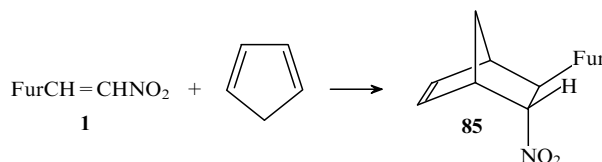


R = H, Me

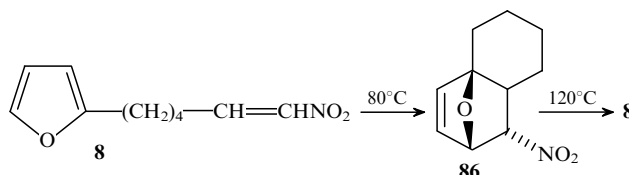
образованием только одного региоизомера¹⁷⁸ – 3-метил-4-нитро-5-(фурил-2)циклогексена (**84**), выход 55%.



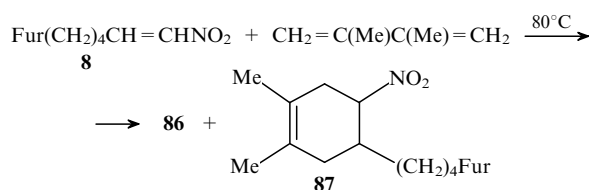
Реакцией нитроалкена **1** с эквимолекулярным количеством цикlopentadiена получают¹⁷⁹ с выходом 78% эндо-2-нитро-3-(фурил-2)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен (**85**). Стереохимия процесса и относительная реакционная способность нитроалкена **1** по отношению к цикlopentadiену коррелируются с квантовохимическими расчетами по методу CNDO/2.



При кипячении 1-нитро-6-(фурил-2)гексена-1 (**8**) в бензоле с каталитическими количествами пиридина происходит внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера с образованием трициклоаддукта **86** (выход 52%).⁶⁸ Последний при нагревании до 120°C превращается в исходный **8**.



При продолжительном (182 ч) нагревании нитроалкена **8** с 2,3-диметилбутадиеном (молярное соотношение 1:10) в бензоле получают смесь, содержащую 13.4% циклоаддукта **86**, 42.8% 1,2-диметил-р-нитро-5-[4-(фурил-2)бутил]циклогексена (**87**) и 22.8% **8**, который образуется, по-видимому, в результате ретроакции аддукта **86**.

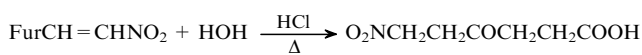


П86 с 2,3-диметилбутадиеном (молярное соотношение 1:20) в бензоле (80°C, 251 ч) образуется смесь, содержащая 36.7% соединения **8**, 25.9% – **86** и 30.8% циклогексена **87** (см.⁶⁸).

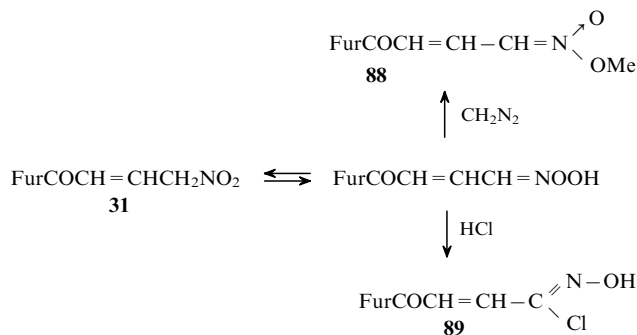
5. Другие реакции нитроалкенов фуранового ряда

При нагревании β-(фурил-2)нитроэтилена **1** с концентрированной соляной кислотой происходит расщепление фура-

нового цикла с образованием 6-нитро-4-оксокапроновой кислоты.¹⁸⁰

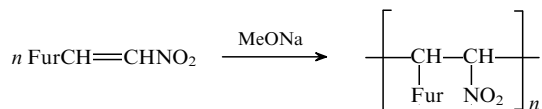


При метилировании диазотетаном 4-нитро-1-(фурил-2)-бут-2-ен-1-она **31** с выходом 50% получают ⁸⁹ О-метилловый эфир аци-нитроформы **90**.



При обработке раствора нитрокетона **31** в диоксане концентрированной соляной кислотой с выходом 45% образуется ⁸⁹ хлорангидрид соответствующей гидроксамовой кислоты **89**.

В работах ^{180–182} сообщается об исследовании закономерности полимеризации β-(фурил-2)нитроэтилена в присутствии инициаторов анионного типа (метилата натрия, этилата натрия и др.). Реакции проводились в диапазоне температур –15÷20°C в различных растворителях – толуоле, ТГФ, ДМФА. В присутствии инициаторов катионного и радикального типа полимеризация β-(фурил-2)нитроэтилена не наблюдалась.



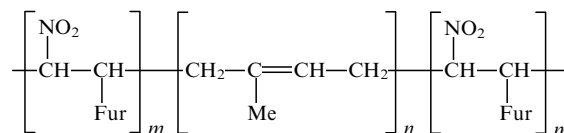
Показано, что с увеличением сольватирующей способности и полярности растворителя повышается выход полимера.¹⁸¹ Например, при проведении полимеризации (0°C, 150 мин) в толуоле выход полимера составляет 15%, в ТГФ – 68%, в ДМФА – 55%. Образующийся при этом полимер является жесткоцепным и не имеет температуры стеклования в диапазоне 20–250°C.

Скорость полимеризации β-(фурил-2)нитроэтилена возрастает с увеличением температуры, концентрации инициатора и мономера; молекулярная масса полимера возрастает с уменьшением температуры и концентрации инициатора и увеличением концентрации мономера.¹⁸¹ Изучение кинетики полимеризации показало, что в ТГФ в интервале температур –15÷20°C энергия активации процесса составляет 2.8 ккал/моль.

Установлено,^{181–183} что скорость анионной полимеризации нитроалкенов уменьшается в ряду: $\text{FurCH}=\text{CHNO}_2 < \text{PhCH}=\text{CHNO}_2 < \text{MeCH}=\text{CHNO}_2$. С увеличением электроноакцепторных свойств заместителя в молекуле нитроалкена типа $\text{R}-\text{CH}=\text{CHNO}_2$ ($\text{Me} < \text{Ph} < \text{фурил-2}$) увеличивается электронная плотность у двойной связи, что вызывает уменьшение реакционной способности нитроалкенов в реакциях анионной полимеризации.

В результате сополимеризации β-(фурил-2)нитроэтилена с изопреном были синтезированы ^{183–185} блок-сополимеры типа В–А–В.

В статических условиях сополимеры могут быть синтезированы лишь на инициаторах катионного типа, например, дилитийполиизопрене или дикалийполиизопрене. Реакции проводили в растворе бензола в интервале температур 10–70°C, при этом блок-сополимеры получали с выходом 35–



$$m = 5 \div 65, n = 400 \div 3200$$

65%, а в состав сополимера включалось до 30 мол.% нитроалкена.

Установлено,¹⁸⁵ что статистическая сополимеризация изопрена с фурилнитроэтиленом может быть осуществлена также в присутствии SnCl_4 в растворе хлороформа в интервале температур –50÷50°C.

В работе¹⁸¹ отмечалось, что 4-нитро-1-(фурил-2)бутадиен-1,3 (**7**, $n=1$) не обладает склонностью к анионной полимеризации вследствие влияния стерических эффектов. 6-Нитро-1-(фурил-2)гексатриен-1,3,5 (**7**, $n=2$) в присутствии метилата натрия дает димер с выходом до 12%.

V. Практическое применение фурилнитроалкенов

Непредельные нитросоединения фуранового ряда широко используются в органическом синтезе как исходные и промежуточные вещества для получения различных функциональных производных фуранового ряда, труднодоступных другими методами, а также в синтезе биологически активных веществ и природных соединений.

Нитроалкены фуранового ряда представляют также существенный интерес вследствие их высокой физиологической активности. Например, β-(5-нитрофурил-2)-нитроэтилен (**12**), применяющийся в медицинской практике под названием нитрофурилен, эффективно подавляет рост патогенных грибов.^{186,187} В этом отношении его активность соответствует активности наиболее действенных известных противогрибковых антибиотиков – нистатина, гризеофульвина и др. Клинический опыт применения этого препарата свидетельствует о практическом отсутствии резистентности к нему микрофлоры и хорошей его переносимости.¹⁸⁸

β-(5-Хлорфурил-2)-α- R^2 -нитроэтилены (**1**, **33**; $\text{R}^2 = \text{H}$, Me) обладают сильным лакриматорным действием.²⁸ Эта способность уменьшается²³ для заместителей в положении 5 фуранового кольца (R) в следующем ряду: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{Me} > \text{H}$. Введение нитро- или тиоцианатной группы в положение 5 ослабляет раздражающее действие и усиливает бактериостатические свойства. Например,^{47,125} β-(5-тиоцианатофурил-2)-нитроэтилен (**39**) способен задерживать рост палочки сибирской язвы и стафилококка в разведении 1:10000.

Введение метильной группы в боковую цепь существенно не отражается на характере физиологического действия,⁶⁵ в то время как наличие атома хлора при двойной связи боковой цепи значительно усиливает бактерицидные свойства и приводит к появлению новых ценных качеств. Так, например, β-(5-нитрофурил-2)-α-хлорнитроэтилен (**35**) обнаруживает способность ингибировать рост синегнойной палочки, однако он несколько токсичен.⁴⁷

В качестве веществ, обладающих бактерицидной активностью, запатентованы β-[5-(4-R-фенил)фурил-2]-α- R^2 -нитроэтилены ($\text{R} = \text{Cl}$, NO_2 ; $\text{R}^2 = \text{H}$, Me).³⁵

В работе⁵³ сообщается об антибактериальном действии метиловых эфиров β-(5-R-фурил-2)-α-нитроакриловых кислот **6**. Авторы отмечают, что наибольшую активность среди соединений этого типа проявляет 5-нитрофурильное производное.

Чехословацкими учеными^{189–199} проведено систематическое исследование фармакологической активности замещенных винилфуранов, в том числе и фурилнитроэтиленов. Было установлено, что фурилнитроалкены обладают антимикроб-

ным,^{189–191} цитотоксическим,¹⁹³ химиотерапевтическим,^{194,195} а также канцерогенным,^{196–198} и в некоторых случаях мутагенным действием. Показано, что антимикробное и цитотоксическое действие связано с реакционной способностью фурилнитроалкенов по отношению к нуклеофильным реагентам – главным образом низкомолекулярным тиолам.¹⁹⁶ Мутагенное действие связано с присутствием нитрогруппы в положении 5 фуранового кольца.^{191,192,196} Наряду с реакционной способностью фурилнитроалкенов, очень важными физико-химическими параметрами, определяющими интенсивность биологического действия соединений этого типа, являются их липофильно-гидрофильные свойства.¹⁸⁹ В работах^{190,191,193,197} сообщается о попытках установления количественных корреляций структура – активность в ряду фурилнитроалкенов.

Следует отметить, что β-(5-метилсульфонилфурил-2)-нитроэтилен проявляет высокую антимикробную активность,³³ в то время как β-(5-цианофурил-2)нитроэтилен и 4-(5-цианофурил-2)-1-нитробутадиен-1,3 обладают незначительной активностью.²⁹

Установлено, что фурилнитроалкены являются веществами, ингибирующими действие спиртовой дегидрогеназы,^{195,200–202} ксенобиотических рецепторов,¹⁹⁸ ферментацию HS-энзимов,^{196,200} а также эффективными антагонистами гистамина.²⁰³

Нитроалкены фуранового ряда проявляют значительное фунгицидное действие.^{31,35,47,204,205} Гиллер и соавт.²⁰⁶ установили, что нитрофурилен **12** является эффективным фунгицидным препаратом. При введении нитрофурилена в качестве добавки к хлопковым, ацетатным или полиэфирным волокнам получают материалы, обладающие антифунгицидными свойствами.²⁰⁷ Значительное фунгицидное действие проявляют также β-(5-нодфурил-2)-нитроэтилен²⁰⁸ и β-(5-арилфурил-2)нитроэтилены.²⁰⁹

β-(Фурил-2)-α-метилнитроэтилен (**33**) запатентован как эффективный инсектицид.¹⁷ Фурилнитроалкены различного строения испытывались также в качестве репеллентов;^{210,211} установлено, что они являются превосходным средством от грызунов. Согласно патентным данным,²¹² β-(фурил-2)-α-R²-нитроэтилены (R² = алкил, Ph) могут быть использованы в качестве эффективных нематодцидов.

Сополимеры изопрена с β-(фурил-2)нитроэтиленом могут применяться в качестве многофункциональных присадок к моторным маслам, термопластичных эластомеров, эмульгаторов гидрофобных эмульсий для бурения нефтяных и газовых месторождений, а также в качестве компонентов ингибированных тонкопленочных покрытий.^{181,183–185}

Литература

- В.В.Перекалин, А.С.Сопова, Э.С.Липина. *Непредельные нитросоединения*. Химия, Москва, 1982
- Химия нитро- и нитрозогрупп, Т.1* (Под ред. Г.Фойера). Мир, Москва, 1972; *Т.2*, 1973
- С.С.Новиков, Г.А.Швехгеймер, В.В.Севастьянов, В.А.Шляпочников. *Химия алифатических и ациклических нитросоединений*. Химия, Москва, 1974
- А.Бараньски, В.И.Келарев. *Химия гетероцикл. соединений*, 435 (1990)
- В.В.Перекалин. *Журн. орган. химии*, **21**, 1171 (1985)
- R.S.Varma, G.W.Kabalka. *Heterocycles*, **24**, 2645 (1986)
- A.P.Dunlop, F.N.Peters. *The Furans*. Reinhold, New York, 1953
- Успехи химии фурана* (Под ред. Э.Я.Лукевича). Зинатне, Рига, 1978
- B.Priebs. *Ber.*, **18**, 1362 (1895)
- J.Thille, H.Landers. *Ann.*, **369**, 300 (1909)
- O.Moldenhauer, W.Irion, D.Mastaglio, R.Pfluger, H.Doser. *Ann.*, **583**, 50 (1953)
- З.Н.Назарова. *Журн. общ. химии*, **24**, 575 (1954)
- W.McCarthy, R.Kuhl. *J. Org. Chem.*, **21**, 1118 (1956)
- J.Yabuta, K.Kambe. *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, **4**, 120 (1928)
- S.Fujise, O.Takenchi, T.Kamioka, K.Tiba. *Ber.*, **68**, 1272 (1935)
- M.M.Runde, E.W.Scott, J.B.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1284 (1930)
- Пат. 7178 ГДР; *РЖХим.*, 40677 (1955)
- R.Kada, V.Knopppova, J.Kovac, J.Malenakova. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **49**, 2496 (1984)
- K.Mitsunobu, O.Hachiro, S.Toshio, N.Toshiro. *Takamine Kenkyunsto Nempo*, **13** (2), 216 (1961); *Chem. Abs.*, **57**, 16451 (1962)
- C.Grundmann, W.Rucke. *Chem. Ber.*, **85**, 939 (1953)
- K.Schumann, R.Kalchen. *Chem. Techn.*, **7**, 175 (1955)
- H.Jutaka, O.Ryasaku, T.Jun. *Daigaku Yakugaku Kenkyu Nempo*, **18**, 1 (1969); *Chem. Abs.*, **74**, 12968 (1971)
- З.Н.Назарова, С.С.Горьев. *Журн. орган. химии*, **11**, 1955 (1975)
- E.W.Scott, J.R.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2549 (1932)
- Ю.К.Юрьев, Н.С.Зефилов, Р.А.Иванова. *Журн. общ. химии*, **33**, 3512 (1963)
- G.C.McCovan, P.W.Brian, H.G.Hemming. *Applied. Biol.*, **35** (1), 25 (1948)
- O.Moldenhauer, W.Irion, D.Mastaglio, R.Pfluger, H.Marwitz. *Ann.*, **583**, 646 (1953)
- З.Н.Назарова, Ф.Т.Пожарский. *Журн. общ. химии*, **28**, 1503 (1958)
- H.Nakao, M.Fukushima, S.Sugawara. *J. Pharm. Soc. Japan*, **93**, 1526 (1973)
- З.Н.Назарова. *Журн. общ. химии*, **25**, 539 (1955)
- R.O.Owens, H.M.Novotny. *Contribution Boyce Thompson Ins.*, **20** (2), 151 (1959)
- R.Kada, J.Kovac. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **43** (12), 2037 (1978)
- A.Toshio, H.Hayasho, K.Shogo, N.Takeshi. *J. Pharm. Soc. Japan*, **86**, 735 (1966)
- Пат. 69-09902 Япония; *РЖХим.*, 30421П (1981)
- Пат. 63-4079 Япония; *Chem. Abs.*, **59**, 11427 (1963)
- J.Kasiwagi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **2**, 110 (1927)
- H.B.Hass, A.G.Susie, R.L.Heider. *J. Org. Chem.*, **15**, 8 (1950)
- W.O.Foye, S.Tovivieh. *J. Pharm. Sci.*, **65** (5), 591 (1979)
- G.Rosini, R.Ballini, M.Petrini, P.Sorreti. *Synthesis*, 151 (1985)
- С.С.Гореев. В кн. *Молодые ученые – научно-техническому прогрессу*. Изд-во РГУ, Ростов н/Дону, 1973. С. 78
- М.Г.Грунфест, Ю.В.Колодажный, Г.Ф.Потемкин, З.Н.Назарова, О.А.Осипов. *Журн. орган. химии*, **7**, 1057 (1971)
- З.Н.Назарова, В.С.Пустоваров. *Химия гетероцикл. соединений*, 586 (1969)
- З.Н.Назарова, Г.Ф.Потемкин. *Журн. общ. химии*, **34**, 157 (1964)
- Пат. 4209448 США; *РЖХим.*, 30421П (1981)
- З.Н.Назарова, Г.Ф.Потемкин, О.А.Пустоварова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1128 (1967)
- S.Kanao. *J. Pharm. Soc. Japan*, **50**, 1019 (1927); *Chem. Abs.*, **22**, 1588 (1928)
- З.Н.Назарова, Г.Ф.Потемкин. *Хим.-фарм. журн.*, **6** (10), 5 (1972)
- B.Reichert, W.Kuhn. *Ber.*, **74B**, 328 (1941)
- D.N.Robertson. *J. Org. Chem.*, **25** (1), 47 (1960)
- Пат. 2899429 США; *Chem. Abs.*, **54**, 4341 (1960)
- C.T.Bahner, H.E.Dickson, L.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1982 (1948)
- И.П.Цукерваник, Г.Ф.Потемкин. *Докл. АН УзССР*, (8), 26 (1951)
- D.Vegh, J.Kovac, M.Dandarova. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **41**, 2422 (1976)
- W.Ried, E.Kohler. *Ann.*, **598** (2), 145 (1956)
- А.С.Полянская, В.В.Перекалин, Н.И.Абоскалова, З.Н.Демирева, А.Н.Соколова, З.А.Абдуллина. *Журн. орган. химии*, **15**, 2057 (1979)
- L.Bouveult, A.Wahl. *C. r. Acad. Sci.*, **134**, 41 (1902)
- L.Bouveult, A.Wahl. *Bull. Soc. Chim.*, **29** (3), 521 (1903)
- H.Kaufmann. *Chem. Ber.*, **52**, 1422 (1919)
- Г.Л.Камалов, Л.Г.Богатская, Т.Кюн, И.Г.Лукьяненко, А.В.Богатский. *Докл. АН СССР*, **232**, 1077 (1977)
- E.Knoevenagel, L.Walter. *Chem. Ber.*, **37**, 4502 (1904)
- O.Schales, H.A.Graefe. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4486 (1952)
- D.E.Worrall, L.Cohen. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 842 (1944)
- P.Knochel, D.Seebach. *Synthesis*, 1017 (1982)

64. А.В.Топчиев, В.П.Аланин, В.А.Спорано. *Докл. АН СССР*, **139**, 396 (1961)
65. Х.Р.Рустамов, Р.Усманов. *Узб. хим. журн.*, **4**, 44 (1963)
66. O.Moldenhauer, T.D.Mastaglion, M.Rohmer, P.Senger, H.Marwitz. *Ann.*, **583**, 80 (1953)
67. В.П.Аланин, Н.А.Соколов. *Журн. орган. химии.*, **1**, 2245 (1965)
68. A.Radva, Q.Chen. *Huaxue Xuebaj.*, **44**, 675 (1986); *РЖХим.*, 1Ж194 (1987)
69. E.J.Corey, J.G.Reid, A.G.Myers, R.W.Hahl. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 918 (1987)
70. M.Fujii. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, 4029 (1988)
71. А.А.Пономарев. *Синтезы и реакции фурановых соединений*. Изд-во СГУ, Саратов, 1960
72. T.Sasaki. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 398 (1954)
73. К.К.Вентер, С.А.Гиллер, В.В.Цируле. *Изв. АН ЛатвССР*, **2**, 131 (1962)
74. Пат. 62-10688 Япония; *Chem. Abs.*, **59**, 3895 (1963)
75. H.Saikachi, A.Tonoka. *J.Pharm. Soc. Japan*, **83**, 240 (1963)
76. J.Kovac, R.Frimm, A.Jurasek. In *Sb. pr. Chemickotechnol. fak. SVST*. Bratislava, 1971. P. 65
77. J.Kovac, E.Komalova, F.Povazanec. *Chem. Zvesti*, **25**, 63 (1971)
78. J.Kovac. In *Sb. pr. Chemickotechnol. fak. SVST*. Bratislava, 1972. С.45
79. А.И.Ситкин, В.И.Клименко. В кн. *Химия и технология фурановых соединений*. Изд-во КПИ, Краснодар, 1979. С. 78
80. J.Kovac, R.Brenzy. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **42**, 1880 (1977)
81. I.Stroková, A.Jurasek, M.Dandarova, J.Kovac. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **43**, 463 (1978)
82. Пат. 187135 ЧСФР; *Chem. Abs.*, **96**, 35063 (1982)
83. А.Юрашек. В кн. *III Всесоюз. научная конф. по химии и технологии фурановых соединений (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1978. С. 173
84. I.Stroková, A.Jurasek, M.Dandarova, J.Kovac. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **43**, 3252 (1978)
85. W.H.Darlington, J.Szmuszkowicz. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1883 (1988)
86. M.M.Cambell, N.Cosford, J.Li, M.Sainsbury. *Tetrahedron*, **43**, 1117 (1987)
87. F.Moimas, C.Angeli, G.Commisso, P.Zanon, D.Enio. *Synthesis*, 509 (1985)
88. A.Dornow. *Ann.*, **594**, 191 (1955)
89. T.Severin, P.Adhikary, I.Schnabel. *Ber.*, **102**, 1325 (1969)
90. В.Р.Васильева, В.В.Перекалин, В.Г.Васильева. *Журн. общ. химии*, **61**, 2171 (1961)
91. М.Г.Грунфест, Г.Ф.Потемкин, Ю.В.Колодяжный, В.В.Зверев, З.Н.Назарова, О.А.Осипов. *Журн. орган. химии*, **8**, 404 (1972)
92. В.Н.Васильева, В.В.Перекалин, В.Г.Васильев. *Журн. общ. химии*, **31**, 2175 (1961)
93. М.Г.Коган, В.С.Пустоваров, З.Н.Назарова, О.А.Осипов. *Журн. орган. химии*, **4**, 2216 (1968)
94. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. В кн. *Корреляционный анализ в органической химии.*, Изд-во РГУ, Ростов н/Дону, 1966. С. 57
95. С.В.Цукерман, В.Д.Орлов, В.М.Никитченко, Ю.С.Розун, В.Д.Лаврушин, Ю.К.Юрьев. *Теорет. и эксперим. химия*, **2**, 1966, с.399
96. Л.М.Ситкина, А.Ф.Пожарский, А.М.Симонов. *Журн. общ. химии*, **37**, 10 (1967)
97. А.С.Кужаров, В.Н.Шейнкер, Р.М.Миняев, З.Н.Назарова, В.И.Минкин, О.А.Осипов. *Журн. физ. химии*, **50**, 2380 (1976)
98. А.Ф.Олейник, Г.А.Модникова, Т.И.Вознякова, Е.И.Бургова, К.Ю.Новицкий. *Химия гетероцикл. соединений*, 452 (1975)
99. Ч.Н.Р.Рао. В кн. *Электронные спектры в химии*. Мир, Москва, 1964. С. 54
100. Л.Г.Богатская, Г.Л.Камалов, Л.Г.Лукияненко. *Журн. орган. химии*, **13**, 1072 (1977)
101. W.E.Forbes. *Can. J. Chem.*, **38**, 1104 (1960)
102. Дж.Маррел, С.Кеттл, Дж.Тедер. В кн. *Теория валентности*. Мир, Москва, 1968. С. 415
103. Н.А.Соколов, В.П.Алания. *Журн. прикл. спектроскопии*, **8**, 348 (1968)
104. В кн. *Физические методы в химии гетероциклических соединений*. (Под ред. А.Р.Катрицкого). Химия, Москва, Ленинград, 1966. С. 430
105. Р.Сильверстейн, Г.Басслер, Т.Моррил. В кн. *Спектроскопическая идентификация органических соединений*. Мир, Москва, 1977. С. 203
106. Т.Я.Паперно, В.В.Перекалин. В кн. *Инфракрасные спектры нитросоединений*. Изд-во ЛГПИ, Ленинград, 1974. С. 49
107. S.Watarai, K.Yamamura, N.Kinugasa. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1448 (1967)
108. N.Bhacca, E.Johnson, S.Shoobery. *NMR Spectra Catalog.* – Varian Associates, New York, 1962
109. T.N.Huckerby. *Tetrahedron Lett.*, 353 (1971)
110. G.Descotes, J.Bahurel, M.Buorillot, G.Pingeon, R.Rostaina. *Bull. Chem. Soc. France*, 282 (1970)
111. C.Pasqual, J.Meier, W.Simon. *Helv. Chim. acta.*, **49**, 164 (1966)
112. U.E.Matter, C.Pascual, E.Pretsch, A.Pross, W.Simon, S.Sternhell. *Tetrahedron*, **25**, 691 (1969)
113. B.Roques, M.C.Fournie-Zaluski. *Org. Magn. Reson.*, **3**, 305 (1971)
114. E.J.Parr, R.E.Wasylishen, T.Schaefer. *Can. J. Chem.*, **54**, 3216 (1976)
115. D.Ilavsky, V.Kery, J.Kovac, J.Hubac. In *Sb. pr. Chemickotechnol. fak. SVST*. Bratislava, 1977–1978. P. 69
116. М.В.Базилевский. В кн. *Метод молекулярных орбит и реакционная способность в органической химии*. Химия, Москва, 1969. С. 63
117. S.Cavva, M.Raimondi, M.Simonetta. *Tetrahedron*, **22**, 2673 (1966)
118. В.В.Зверев. *Теорет. и эксперим. химия*, **5**, 834 (1969)
119. А.с. 184874 СССР; *Бюл. изобрет.* **16** (1966)
120. С.А.Гиллер, М.Я.Берклав. *Изв. АН ЛатвССР*, (5) 115 (1959)
121. А.И.Ситкин, В.Н.Клименко, А.И.Фридман. *Журн. орган. химии*, **10**, 2625 (1974)
122. А.с. 491613 СССР; *РЖХим.* 200338 (1976)
123. Т.И.Возякова, Т.Ф.Олейник, К.Ю.Новицкий. В кн. *III Всесоюз. научная конф. по химии и технологии фурановых соединений (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1978. С. 100
124. А.Ф.Олейник, К.Ю.Новицкий. В кн. *III Всесоюз. научная конф. по химии и технологии фурановых соединений (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1978. С. 37
125. З.Н.Назарова, Л.Е.Ниворожкин. *Журн. общ. химии*, **30**, 3297 (1960)
126. З.Н.Назарова, Г.Ф.Потемкин. *Журн. орган. химии*, **1**, 1709 (1965)
127. В.Н.Новиков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1601 (1976)
128. J.F.Bunnett, J.K.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7463 (1970)
129. В.Н.Новиков, Л.Д.Бабешкина. *Химия гетероцикл. соединений*, 1465 (1976)
130. В.Н.Новиков, С.В.Бородаев, Л.Д.Бабешкина. В кн. *III Всесоюз. научная конф. по химии и технологии фурановых соединений (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1978. С. 35
131. Л.Х.Фрейдлин, Е.Ф.Литвин, В.М.Чурсина. *Химия гетероцикл. соединений*, 22 (1969)
132. N.Fukamiya, S.Yasuda. *Chem. Ind.*, London, 126 (1979)
133. Г.Н.Дорофеев, Л.В.Дуленко. *Химия гетероцикл. соединений*, 417 (1969)
134. M.Ferles. *Chem. Listy*, **64** (2), 188 (1970)
135. И.Ф.Бельский, З.К.Минашкина, О.Г.Кесарев. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 2093 (1970)
136. H.Shechter, D.E.Ley, E.B.Robertson. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4984, (1956)
137. Е.С.Богачева. Дис. канд. хим. наук. МИНГ им. И.М.Губкина, Москва, 1989
138. H.Chikashita, Y.Morita, K.Itoh. *Synthetic Commun.*, **15**, 527 (1985)
139. K.Nakamura, M.Fujii, S.Oka, A.Ohno. *Chem. Lett.*, 523 (1985)
140. Пат. 61-76444 Япония; *Chem. Abs.*, **105**, 97002 (1986)
141. И.М.Скворцов, Н.А.Буеякова, А.А.Столярчук, Н.Н.Иванова. *Хим.-фарм. журн.*, **11** (5), 66 (1977)
142. P.Takamoto. *J. Pharm. Soc. Japan*, **48**, 22 (1927)
143. Г.О.Рейхман, Я.П.Страдынь, Р.А.Гавар, С.А.Гиллер. *Журн. общ. химии*, **41**, 906 (1971)
144. Я.П.Страдынь, В.П.Кадыш, С.А.Гиллер. *Химия гетероцикл. соединений*, 1587 (1973)
145. Я.П.Страдынь, В.П.Кадыш, С.А.Гиллер. *Химия гетероцикл. соединений*, 147 (1974)
146. Я.П.Страдынь, Г.О.Рейхман. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 470 (1973)

147. J.Cernak, A.Stasko, F.Tomanovic, L.Nemethy, I.Stroková. *Chem. Zvesti*, **37** (3), 385 (1983)
148. А.И.Вильдавская, И.Г.Сулимов, К.Б.Ралль. *Журн. орган. химии*, **5**, 1326 (1969)
149. L.Drobnika. In *Collect. Lect. IIIth Intern. Symposium of Furan Chemistry*. Riga, 1979. P. 50
150. E.Sturdik, L.Drobnika, S.Balaz, V.Marko. *Biochem. Pharmacol.*, **28**, 2525 (1979)
151. E.Sturdik, S.Balaz, V.Marko, L.Drobnika. In *Sb. pr. Chemicko-technol. fak. SVST*. Bratislava, 1977–1978. P.245
152. E.Sturdik, T.Liptai, S.Balaz, L.Drobnika. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **47**, 1523 (1982)
153. S.Balaz, E.Sturdik, L.Drobnika. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **47**, 1659 (1982)
154. E.Sturdik, L.Drobnika, S.Balaz. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **48**, 336 (1983)
155. M.Roseberg, S.Balaz, E.Sturdik, A.Kuchar. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 425 (1987)
156. M.Rosenberg, E.Sturdik, T.Liptai, J.Bella. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **50**, 470 (1985)
157. R.Kada, V.Knopppova, J.Kovac. In *Topics in Furan Chemistry. Proceedings of IVth Symposium of Furan Chemistry*. Bratislava, 1983. P.135
158. C.D.Hurd, J.Patterson. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 285 (1953)
159. D.Calleias, K.Jahnisch, A.Weigt. In *Abstract of Vth Intern. Symposium of Furan Chemistry*. Riga, 1988. P. 71
160. Е.Е.Борисова, Р.Д.Гареев, Г.А.Гусева, Л.М.Козлов, И.М.Шермергон. *Докл. АН СССР*, **226**, 1330 (1976)
161. Н.М.Вафина, Т.А.Зябликова, А.В.Ильясов, И.М.Шермергон. *Журн. общ. химии*, **52**, 35 (1982)
162. Н.М.Вафина, И.М.Шермергон. *Журн. общ. химии*, **50**, 2137 (1980)
163. Н.М.Вафина, Ю.Я.Ефремов, Т.А.Зябликова, А.В.Ильясов, И.М.Шермергон. *Журн. общ. химии*, **52**, 2432 (1982)
164. Пат. 156816 ГДР; *Chem. Abs.*, **98**, 198441 (1983)
165. В.В.Перекалин, А.С.Полянская. *Докл. АН СССР*, **112**, 441 (1957)
166. В.В.Перекалин, К.Байер. *Журн. общ. химии*, **30**, 943 (1960)
167. A.Dornow, A.Frese. *Ann.*, **581**, 211 (1953)
168. F.Bogerg, M.Ruhr, K.H.Garburg, A.Garming. *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 759 (1987)
169. F.Bogerg, K.H.Garburg, K.J.Gorlich, E.Pipereit, E.Redelfs, M.Ruhr. *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 1853 (1986)
170. В.В.Перекалин, К.С.Парфенова. *Докл. АН СССР*, **124**, 592 (1959)
171. В.Г.Кульневич, Г.П.Федосеева. В кн. *Научные труды Кубанского гос. ун-та*, Краснодар, 1977. С. 57
172. М.М.Зобачева, В.В.Перекалин. *Докл. высшей школы*, **40**, 740 (1958)
173. В.В.Перекалин, М.М.Зобачева. *Журн. общ. химии*, **29**, 2905 (1959)
174. А.Ф.Шальгин, Л.В.Куприк. В кн. *Вопросы прикладной химии*. Изд-во Челябинского гос. пед. ин-та, Челябинск, 1967. С. 52
175. В.С.Гринева, М.М.Зобачева, В.В.Перекалин. *Журн. орган. химии*, **8**, 411 (1972)
176. F.Bogerg, K.H.Garburg, K.J.Gorlich, E.Pipereit, M.Ruhr. *Ann.*, **6**, 911 (1984)
177. G.Buckley, E.Ellery. *J. Chem. Soc.*, 1497 (1947)
178. Е.Г.Катаев, П.С.Матвеева. *Журн. общ. химии*, **23**, 405 (1953)
179. J.Bouguignon, G.Le Nard, G.Queguiner. *Can. J. Chem.*, **63**, 2354 (1985)
180. M.Okawara. *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.*, **56**, 90 (1953)
181. В.П.Алания. Дис. д-ра хим. наук. МИНХ и ГП, Москва, 1975
182. J.Jagur-Grodzinski. *Encycl. Polymer Sci. Technol.*, **9**, 315 (1968)
183. Н.Г.Кузнецов. Дис. канд. хим. наук. МИНХ и ГП, Москва, 1977
184. А.с. 539927 СССР; *Бюл. изобрет.*, **15**, (1977)
185. В.П.Алания, Е.Г.Горлов, Н.Г.Кузнецов. *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*, **21**, 452 (1979)
186. М.Ю.Лидак. *Химия гетероцикл. соединений*, 5 (1985)
187. Л.Н.Яковлев, Р.Т.Глушков. В кн. *Синтетические лекарственные средства*. Медицина, Москва, 1983. С. 272
188. С.А.Гиллер, Б.О.Пресс, А.Я.Зиле, М.Я.Берклава. В кн. *Материалы III научно-практической конф. гигиенистов, эпидемиологов, микробиологов и инфекционистов, ЛатвССР*. Рига, 1960. С. 46
189. E.Sturdik, L.Drobnika, S.Balaz, M.Antalik. In *Sb. pr. Chemicko-technol. fak. SVST*. 1979-1981 (Publ. 1986). P.109
190. S.Balaz, A.Cuchar, E.Sturdik, M.Rosenberg, L.Stibranyi, D.Slavsky. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **50**, 1642 (1985)
191. L.Drobnika, E.Sturdik. *Folia Microbiol.* **25**, 467 (1980)
192. E.Sturdik, M.Rosenberg, L.Stibranyi, S.Balaz, O.Chereo, L.Eblinger, D.Slavsky, D.Vegh. *Chem. Biol. Interact.*, **53**, 145 (1985)
193. E.Sturdik, M.Behova, S.Miertus, S.Balaz, M.Rosenberg, M.Studnikova, L.Ebringer, L.Stibranyi, D.Slavsky. *Chem. Biol. Interact.*, **58**, 69 (1985)
194. S.Balaz, M.Rosenberg, M.Tieny, E.Sturdik, I.Augustin. *Pharmacochem. Libr.*, **10**, 325 (1987)
195. S.Balaz, E.Sturdik, V.Sitkey, M.Rosenberg, I.Augustin. *Farm. Obzor. (SVST)*, **56** (5), 225 (1987)
196. S.Balaz, E.Sturdik, I.Augustin, D.Ieasky. *Biologia (Bratislava)*, **42** (12), 1161 (1987)
197. S.Balaz, E.Sturdik, I.Augustin, B.Skarka. *Biologia (Bratislava)*, **42** (12), 1171 (1987)
198. S.Balaz, M.Rosenberg, E.Sturdik, I.Augustin. *Cesk. Farm. (SVST)*, **36** (4), 145 (1987)
199. S.Balaz, E.Sturdik, M.Rosenberg, I.Augustin, B.Skarka. *J. Theor. Biol.*, **131**, 115 (1988)
200. L.Drobnika, E.Sturdik, J.Kovac, D.Vegh. *Neoplasma*, **28** (3), 281 (1981)
201. S.Balaz, E.Sturdik, V.Sitkey, M.Rosenberg, I.Augustin. *Stud. Biophys.*, **114**, 23 (1986)
202. S.Balaz, E.Sturdik, I.Augustin, D.Vegh, L.Stibranyi, J.Kovac. *Chem. Biol. Interact.*, **63**, 195 (1987)
203. R.C.Young, R.C.Mitchell, T.H.Brown, C.R.Ganellin, R.Griffeths, M.Jones, K.K.Rana. *J. Med. Chem.*, **31**, 656 (1988)
204. J.C.McGowan, P.W.Drian, H.G.Hemming. *Ann. Applied. Biol.*, **35**, 25 (1948)
205. Пат. 234782 ГДР; *Chem. Abs.*, **105**, 185867 (1986)
206. С.А.Гиллер, А.Зиле, М.Берклава, Л.Крузметра, С.Герман, Б.О.Пресс. *Эксперим. клин. химиотерапия*, 111 (1970)
207. К.Л.Глазмицкий, Л.Д.Мазо, И.М.Аким, Е.С.Роскин. В сб. *III Международный симпозиум по химическим волокнам*. Ленинград, 1977. С. 228
208. Л.К.Горшков, В.И.Мишин. *Тр. сельскохозяйств. ин-та заочного образования*. Балашиха, **106**, 9 (1975)
209. S.Somasekhara, D.M.Desai, A.C.Padhya. *Indian J. Microbiol.*, **14** (2), 89 (1974)
210. Пат. 2889246 США; *Chem. Abs.*, **55**, 1018 (1960)
211. E.W.Schaefer, W.A.Bowles. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **14**, 111 (1985)
212. А.с. 191956 СССР; *РЖХим.*, 6Н704 (1968)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF UNSATURATED FURANECONTAINING NITROCOMPOUNDS

R.A.Karakanov, V.I.Kelarev, Yu.N.Polivin

I.M.Gubkin National Academy of Oil and Gas

Leninskii prosp., 65, 117917 Moscow, Russian Federation, fax (095) 135-8895

Data in the field of chemistry of unsaturated furanecontaining nitrocompounds are summarised and qualified. Methods of synthesis of furanecontaining compounds, peculiarities of structure and reactivity of furylnitroalkenes are discussed. Common regularities and distinguishing peculiarities of chemical transformations of furylnitroalkenes are discussed, regions of applications are noted.

Bibliography – 212 references.