

АЛКИЛ-3-НИТРОАКРИЛАТЫ В РЕАКЦИИ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ГИДРАЗИНАМИ

© 2022 г. В. В. Пелипко, И. С. Адюков, Р. И. Байчурин, С. В. Макаренко*

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

Поступило в Редакцию 26 ноября 2021 г.

После доработки 6 января 2022 г.

Принято к печати 11 января 2022 г.

Изучено взаимодействие алкил-3-нитроакрилатов с представителями гидразидов арил(гетарил)карбоновых кислот и замещенных фенилгидразинов. Показано, что реакции протекают по пути образования аза-аддуктов Михаэля. Элиминирование азотистой кислоты под действием основания от этих аддуктов приводит к образованию N'-замещенных E-гидразонов алкилпируватов.

Ключевые слова: нитроакрилат, замещенный гидразин, гидразид, нуклеофильное присоединение, аза-аддукт Михаэля, гидразон

DOI: 10.31857/S0044460X22020019

Алкил-3-нитроакрилаты – высокоэлектрофильные субстраты, которые эффективно взаимодействуют с различными нуклеофильными реагентами [1–14]. Высокая реакционная способность этих соединений позволяет использовать их в синтезе практически значимых веществ: антибиотика оризоксимицина [15], противовирусного средства Tamiflu [16], а также β-аминокислот [3].

Взаимодействие алкил-3-нитроакрилатов с N-содержащими нуклеофильными реагентами представлено реакциями с аминами [17], семикарбазидом [18], нитроаминогуанидином [19], диаминобензолами [20, 21], 2-аминофенолами [22]. При этом реакции с семикарбазидом и нитроаминогуанидином приводят к образованию аза-аддуктов Михаэля, которые, в последнем случае, под действием основания претерпевают элиминирование азотистой кислоты [19].

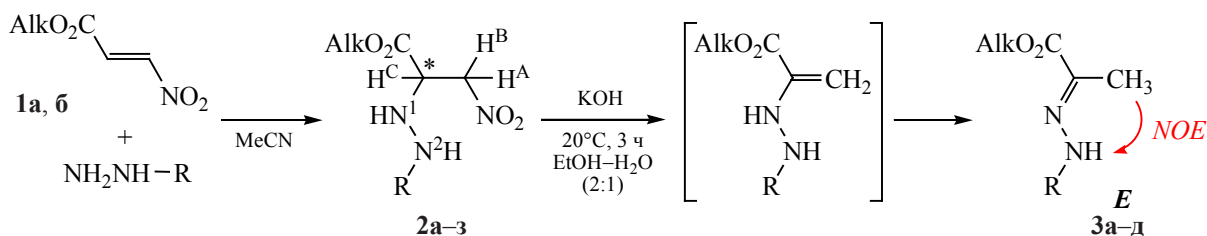
Взаимодействие алкил-3-нитроакрилатов **1a**, **6** с гидразидами арил(гетарил)карбоновых кислот успешно протекает в безводном ацетонитриле при комнатной температуре в течение 1 ч и, закономерно, приводит к образованию аза-аддуктов Михаэля

2a–e с выходами до 97% (схема 1). В то же время реакции этил-3-нитроакрилата **1b** с 4-нитрофенилгидразином и 2,4-динитрофенилгидразином требуют кипячения исходных веществ в ацетонитриле в течение 1.5 ч, что, вероятно, является следствием невысокой растворимости нитрофенилгидразинов. В результате образуются этил-3-нитро-2-[2-(4-нитрофенил)- и [2-(2,4-динитрофенил)гидразинил]пропаноаты **2ж**, **з** с выходами до 97% (схема 1).

Полученные аза-аддукты, на примере соединений **2a–д**, элиминируют азотистую кислоту при комнатной температуре в водно-спиртовом растворе в присутствии эквимольного количества гидроксида калия с образованием соответствующих гидразонов алкилпируватов **3a–д** с выходами 57–93% (схема 1), аналогично реакциям с нитроаминогуанидином [19].

Наличие асимметрического атома углерода в структуре соединений **2a–з** приводит к проявлению в спектрах ЯМР ¹H эффекта диастереотопии [23] сигналами протонов CH₂NO₂ и CH₂OC(O) групп. Так, протоны CH₂NO₂-группы соединений

Схема 1.



Alk = Me (**1a**, **2в**, **2д**, **3в**, **3д**), Et (**1б**, **2а**, **2б**, **2г**, **2е**, **2ж**, **2з**, **3а**, **3б**, **3г**); R = C(O)Ph (**2а**, **3а**), C(O)-2-ОНС₆H₄ (**2б**, **3б**), C(O)-2-Fur (**2в**, **г**, **3в**, **г**), C(O)-3-Py (**2д**, **е**, **3д**), 4-NO₂C₆H₄ (**2ж**), 2,4-(NO₂)₂C₆H₄ (**2з**).

2б, **д**, **з** образуют в спектре ЯМР ¹H два дублета дублетов в области 4.83–4.88 м. д. (²J 14.4–14.6, ³J 4.2–6.7 Гц), а метиленовые протоны сложноэфирной группы соединений **2б**, **ж**, **з** проявляются двумя дублетами квартетов в области 4.29–4.40 м. д. (²J 10.7–10.8, ³J 7.1–7.2 Гц).

По данным спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C{¹H}, синтезированные гидразоны алкилпируватов **3а–д** стереоднородны. Результаты экспериментов ЯМР ¹H–¹H NOESY соединений **3а–д** свидетельствуют о наличии ядерного эффекта Оверхаузера (NOE) [24] у протонов СН₃- и NH-групп, что указывает на существование данных соединений в растворе ДМСО-*d*₆ в виде *E*-изомера.

Таким образом, взаимодействие алкил-3-нитроакрилатов с представителями замещенных гидразинов протекает по пути образования аза-аддуктов Михаэля, которые под действием основания превращаются в гидразоны алкилпируватов. На основе данных спектроскопии ЯМР ¹H–¹H NOESY установлена *E*-конфигурация последних.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹H–¹H NOESY, ¹H–¹³C HMQC и HMBC зарегистрированы на спектрометре Jeol EСХ400А с рабочими частотами: 399.78 (¹H) и 100.53 (¹³C) МГц. В качестве стандарта использованы остаточные сигналы растворителя. Колебательные спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 (разрешение – 2 см⁻¹) в таблетках КВг или растворе СНСl₃ (с 20 мг/мл). Элементный анализ проведен на анализаторе EuroVector EA3000 (СНН Dual).

Алкил-3-нитроакрилаты **1а**, **б** получали по методике [8].

Этил-2-(2-бензоилгидразинил)-3-нитропропаноат (2а). К суспензии 0.56 г (4.1 ммоль) гидразида бензойной кислоты в 5 мл безводного ацетонитрила приливали раствор 0.6 г (4.1 ммоль) нитроакрилата **1б** в 5 мл безводного ацетонитрила. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 1.5 ч. После удаления растворителя получали аморфный остаток. Выход 0.69 г (60%), белый порошок, т. пл. 79–81°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3286 с, 3269 ср (NH), 1742 с (O=C=O), 1630 с (N=C=O), 1564 с [*v*_{as}(NO₂)], 1381 ср [*v*_s(NO₂)]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.30 т (3H, СН₃СН₂О, ³J 7.1 Гц), 4.27 д. к (1H, СН₃СН₂О, ²J 10.7, ³J 7.1 Гц), 4.31 д. к (1H, СН₃СН₂О, ²J 10.7, ³J 7.1 Гц), 4.30–4.34 м (1H, H^с), 4.84 д (2H, H^а, H^б, ³J 4.8 Гц), 5.48 т (1H, N¹H, ³J 4.2 Гц), 7.43 т (2H, H^м, ³J 7.5 Гц), 7.53 т (1H, H^н, ³J 7.5 Гц), 7.73 д (2H, H^о, ³J 7.5 Гц), 8.04 д (1H, N²H, ³J 4.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_с, м. д.: 14.13 (СН₃), 60.18 (СН^с), 62.63 (СН₂О), 74.63 (СН₂NO₂), 127.16 (С^о), 128.90 (С^м), 131.95 (С^{unc}), 132.50 (С^н), 168.33 (N=C=O), 168.66 (O=C=O). Найдено, %: С 51.25; Н 5.19; N 14.97. С₁₂Н₁₅Н₃О₅. Вычислено, %: С 51.24; Н 5.38; N 14.94.

Этил-2-[2-(2-гидроксибензоил)гидразинил]-3-нитропропаноат (2б) получали аналогично соединению **2а** из 0.32 г (2.1 ммоль) гидразида салициловой кислоты и 0.3 г (2.1 ммоль) нитроакрилата **1б**. После удаления растворителя осмоленный остаток обрабатывали этанолом. Выход 0.26 г (42%), белый порошок, т. пл. 86–88°C (ССl₄). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3309 ср, 3298 ср (NH), 1733 с (O=C=O), 1595 с (N=C=O), 1551 с [*v*_{as}(NO₂)], 1374 ср [*v*_s(NO₂)]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.31 т (3H, СН₃СН₂О, ³J 7.1 Гц), 3.79 уш. с (1H, ОН),

4.29 д. к (1H, CH₃CH₂O, ²J 10.7, ³J 7.1 Гц), 4.33 д. к (1H, CH₃CH₂O, ²J 10.7, ³J 7.1 Гц), 4.26–4.30 м (1H, H^C), 4.83 д. д (1H, H^A, ²J 14.5, ³J 4.4 Гц), 4.86 д. д (1H, H^B, ²J 14.5, ³J 5.2 Гц), 6.86 д. д. д (1H, H^{S'}, ³J 7.2, ³J 8.0, ⁴J 1.0 Гц), 6.98 д. д (1H, H^{3'}, ³J 8.4, ⁴J 1.0 Гц), 7.36 д. д (1H, H^{6'}, ³J 8.0, ⁴J 1.4 Гц), 7.42 д. д. д (1H, H^{4'}, ³J 7.2, ³J 8.4, ⁴J 1.4 Гц), 8.20 с (1H, N¹H), 11.49 уш. с (1H, N²H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.11 (CH₃), 60.22 (CH^C), 62.86 (CH₂O), 74.46 (CH₂NO₂), 112.46 (C^{1'}), 118.81 (C^{3'}), 119.28 (C^{5'}), 125.47 (C^{6'}), 135.22 (C^{4'}), 161.35 (C^{2'}), 168.67 (O–C=O), 170.49 (N–C=O). Найдено, %: С 48.31; Н 4.92; N 14.19. C₁₂H₁₅N₃O₆. Вычислено, %: С 48.48; Н 5.09; N 14.14.

Метил-3-нитро-2-[2-(фуран-2-илкарбонил)-гидразинил]пропаноат (2в) получали аналогично соединению **2а** из 0.6 г (4.6 ммоль) нитроакрилата **1а** и 0.58 г (4.6 ммоль) фуран-2-карбогидразида. После удаления растворителя осмоленный остаток обрабатывали метанолом. Выход 1.13 г (95%), белый порошок, т. пл. 86–89°C (MeOH). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3290 с, 3127 сл (NH), 1738 ср (O–C=O), 1658 с (N–C=O), 1573 с [ν_{as}(NO₂)], 1383 ср [ν_s(NO₂)]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 3.84 с (3H, CH₃O), 4.29 уш. с (1H, N¹H), 4.32 т (1H, H^C, ³J 4.9 Гц), 4.83 д (2H, H^A, H^B, ³J 4.9 Гц), 6.51 д. д (1H, H^{4'}, ³J 3.5, ³J 1.7 Гц), 7.16 д. д (1H, H^{3'}, ³J 3.5, ⁴J 0.7 Гц), 7.46 д. д (1H, H^{5'}, ³J 1.7, ⁴J 0.7 Гц), 8.04 уш. с (1H, N²H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 53.29 (CH₃), 60.25 (CH^C), 74.22 (CH₂NO₂), 112.34 (C^{4'}), 116.00 (C^{3'}), 144.91 (C^{5'}), 146.00 (C^{2'}), 159.01 (N–C=O), 169.01 (O–C=O). Найдено, %: С 41.63; Н 4.13; N 16.37. C₉H₁₁N₃O₆. Вычислено (%): С 42.03; Н 4.31; N 16.34.

Этил-3-нитро-2-[2-(фуран-2-илкарбонил)-гидразинил]пропаноат (2г) получали аналогично соединению **2а** из 0.3 г (2.1 ммоль) нитроакрилата **1б** и 0.27 г (2.1 ммоль) фуран-2-карбогидразида. После удаления растворителя маслообразный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CHCl₃). Выход 0.55 г (97%), светло-желтое масло. ИК спектр (CHCl₃), ν, см⁻¹: 3426 сл, 3309 сл (NH), 1744 с (O–C=O), 1676 с (N–C=O), 1563 о. с [ν_{as}(NO₂)], 1377 ср [ν_s(NO₂)]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.31 т (3H, CH₃CH₂O, ³J 7.1 Гц), 4.02 уш. с (1H, N¹H), 4.28 д. к (1H, CH₃CH₂O, ²J 10.6, ³J 7.1 Гц), 4.32 д. к (1H, CH₃CH₂O, ²J 10.6, ³J 7.1 Гц), 4.28–4.32 м (1H, H^C), 4.84 д (2H, H^A, H^B,

³J 4.9 Гц), 6.51 д. д (1H, H^{4'}, ³J 3.5, ³J 1.7 Гц), 7.16 д. д (1H, H^{3'}, ³J 3.5, ⁴J 0.7 Гц), 7.46 д. д (1H, H^{5'}, ³J 1.7, ⁴J 0.7 Гц), 8.05 уш. с (1H, N²H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.09 (CH₃), 60.29 (CH^C), 62.68 (CH₂O), 74.28 (CH₂NO₂), 112.34 (C^{4'}), 116.02 (C^{3'}), 144.92 (C^{5'}), 146.00 (C^{2'}), 158.91 (N–C=O), 168.45 (O–C=O). Найдено, %: С 43.88; Н 4.68; N 15.09. C₁₀H₁₃N₃O₆. Вычислено, %: С 44.28; Н 4.83; N 15.49.

Метил-3-нитро-2-[2-(пиридин-3-илкарбонил)гидразинил]пропаноат (2д) получали аналогично соединению **2а** из 0.6 г (4.6 ммоль) нитроакрилата **1а** и 0.63 г (4.6 ммоль) пиридин-3-карбогидразида. После удаления растворителя осмоленный остаток обрабатывали метанолом. Выход 1.07 г (87%), светло-желтый порошок, т. пл. 125–127°C (MeOH). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3269 с, 3241 ср (NH), 1744 с (O–C=O), 1631 с (N–C=O), 1555 с [ν_{as}(NO₂)], 1358 ср [ν_s(NO₂)]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 3.81 с (3H, CH₃O), 4.36 т (1H, H^C, ³J 4.8 Гц), 4.84 д. д (1H, H^A, ²J 14.5, ³J 5.2 Гц), 4.88 д. д (1H, H^B, ²J 14.5, ³J 4.3 Гц), 5.23 уш. с (1H, N¹H), 7.43 д. д (1H, H^{5'}, ³J 4.8, ³J 7.9 Гц), 8.17 д. т (1H, H^{4'}, ³J 7.9, ⁴J 1.7 Гц), 8.72 д. д (1H, H^{6'}, ³J 4.8, ⁴J 1.4 Гц), 8.94 уш. с (1H, N²H), 9.05 д (1H, H^{2'}, ⁴J 1.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 53.33 (CH₃), 60.11 (CH^C), 74.47 (CH₂NO₂), 124.02 (C^{5'}), 128.34 (C^{3'}), 136.22 (C^{4'}), 147.69 (C^{2'}), 152.25 (C^{6'}), 166.27 (N–C=O), 169.11 (O–C=O). Найдено, %: С 44.38; Н 4.37; N 21.09. C₁₀H₁₂N₄O₅. Вычислено, %: С 44.78; Н 4.51; N 20.89.

Этил-3-нитро-2-[2-(пиридин-3-илкарбонил)гидразинил]пропаноат (2е) получали аналогично соединению **2а** из 0.3 г (2.1 ммоль) нитроакрилата **1б** и 0.29 г (2.1 ммоль) пиридин-3-карбогидразида. После удаления растворителя осмоленный остаток обрабатывали этанолом. Выход 0.21 г (36%), белый порошок, т. пл. 75–79°C (EtOH:CCl₄ = 1:4). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3294 сл, 3233 сл (NH), 1727 о. с (O–C=O), 1670 с (N–C=O), 1563 с [ν_{as}(NO₂)], 1377 ср [ν_s(NO₂)]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.27 т (3H, CH₃CH₂O, ³J 7.1 Гц), 4.23 д. к (1H, CH₃CH₂O, ²J 10.6, ³J 7.1 Гц), 4.28 д. к (1H, CH₃CH₂O, ²J 10.6, ³J 7.1 Гц), 4.31 т (1H, H^C, ³J 4.8 Гц), 4.82 д. д (1H, H^A, ²J 14.8, ³J 5.0 Гц), 4.87 д. д (1H, H^B, ²J 14.8, ³J 4.7 Гц), 7.38 д. д. д (1H, H^{5'}, ³J 4.9, ³J 7.9, ⁵J 0.3 Гц), 8.12 д. т

(1H, H^{4'}, ³J 7.9, ⁴J 1.8 Гц), 8.69 д. д (1H, H^{6'}, ³J 4.9, ⁴J 1.6 Гц), 8.98 д (1H, H^{2'}, ³J 1.6, Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.08 (CH₃), 60.14 (CH^C), 62.69 (CH₂O), 74.58 (CH₂NO₂), 123.87 (C^{5'}), 128.25 (C^{3'}), 135.73 (C^{4'}), 148.06 (C^{2'}), 152.68 (C^{6'}), 166.52 (N–C=O), 168.70 (O–C=O). Найдено, %: С 46.63; Н 4.83; N 19.83. C₁₁H₁₄N₄O₅. Вычислено, %: С 46.81; Н 5.00; N 19.85.

Этил-3-нитро-2-[2-(4-нитрофенил)гидразинил]пропаноат (2ж). К суспензии 0.21 г (1.4 ммоль) 4-нитрофенилгидразина в 10 мл безводного ацетонитрила добавляли раствор 0.2 г (1.4 ммоль) нитроакрилата **1б** в 10 мл безводного ацетонитрила. Реакционную массу кипятили 1.5 ч и после удаления растворителя получали кристаллический остаток. Выход 0.4 г (97%), желтые кристаллы, т. пл. 83–85°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3374 ср, 3315 ср (NH), 1734 ср (O–C=O), 1561 с [ν_{as}(NO₂)], 1535 ср [ν_{as}(ArNO₂)], 1378 ср [ν_s(NO₂)], 1317 с [ν_s(ArNO₂)]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.32 т (3H, CH₃CH₂O, ³J 7.1 Гц), 4.30 д. к (1H, CH₃CH₂O, ²J 10.8, ³J 7.1 Гц), 4.33 д. к (1H, CH₃CH₂O, ²J 10.8, ³J 7.1 Гц), 4.21 д. т (1H, H^C, ³J 5.5, ³J 6.8 Гц), 4.67 д. д (1H, N¹H, J 6.8, J 0.9 Гц), 4.83 д (2H, H^A, H^B, ³J 5.5 Гц), 6.47 уш. с (1H, N²H), 6.82 д (2H, H^o, ³J 9.2 Гц), 8.05 д (2H, H^m, ³J 9.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.20 (CH₃), 60.69 (CH^C), 62.99 (CH₂O), 74.43 (CH₂NO₂), 111.48 (C^o), 126.16 (C^m), 140.05 (Cⁿ), 153.89 (C^{unco}), 169.97 (O–C=O). Найдено, %: С 43.88; Н 4.51; N 18.80. C₁₁H₁₄N₄O₆. Вычислено, %: С 44.30; Н 4.73; N 18.79.

Этил-3-нитро-2-[2-(2,4-динитрофенил)гидразинил]пропаноат (2з) получали аналогично соединению **2ж** из 0.2 г (1.4 ммоль) нитроакрилата **1б** и 0.27 г (1.4 моль) 2,4-динитрофенилгидразина в 20 мл безводного ацетонитрила. После удаления растворителя осмоленный остаток обрабатывали этанолом. Выход 0.25 г (53%), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 110–113°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3349 ср, 3303 ср (NH), 1728 ср (O–C=O), 1558 с [ν_{as}(NO₂)], 1520 с [ν_{as}(ArNO₂)], 1507 ср [ν_{as}(ArNO₂)], 1379 ср [ν_s(NO₂)], 1341 с [ν_s(ArNO₂)], 1313 с [ν_s(ArNO₂)]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.38 т (3H, CH₃CH₂O, ³J 7.2 Гц), 4.37 д. к (1H, CH₃CH₂O, ²J 10.8, ³J 7.1 Гц), 4.41 д. к (1H, CH₃CH₂O, ²J 10.8, ³J 7.1 Гц), 4.25 д. д. д (1H,

H^C, ³J 4.2, ³J 6.7, ³J 7.9 Гц), 4.84 д. д (1H, H^A, ²J 14.6, ³J 6.7 Гц), 4.88 д. д (1H, H^B, ²J 14.6, ³J 4.2 Гц), 4.88 уш. с (1H, N¹H), 7.62 д (1H, H^{6'}, ²J 9.5 Гц), 8.28 д. д. д (1H, H^{5'}, ³J 9.5, ⁴J 2.6, ⁵J 0.7 Гц), 9.08 д (1H, H^{3'}, ⁴J 2.6 Гц), 9.86 уш. с (1H, N²H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.16 (CH₃), 60.93 (CH^C), 63.51 (CH₂O), 74.22 (CH₂NO₂), 115.52 (C^{6'}), 123.68 (C^{3'}), 130.07 (C^{2'}), 130.42 (C^{5'}), 137.75 (C^{4'}), 149.29 (C^{1'}), 169.17 (O–C=O). Найдено, %: С 38.86; Н 3.71; N 20.44. C₁₁H₁₃N₅O₈. Вычислено, %: С 38.49; Н 3.82; N 20.40.

Этил-(2E)-2-(2-бензоилгидразинилиден)пропаноат (3а). К раствору 0.22 г (0.8 ммоль) соединения **2а** в 20 мл этанола добавляли раствор 0.043 г (0.8 ммоль) гидроксида калия в 10 мл воды. Реакционную смесь выдерживали 3 ч при комнатной температуре, затем упаривали до минимального количества растворителя и отфильтровывали осадок. Выход 0.107 г (57%), белый порошок, т. пл. 153–156°C (H₂O). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3246 ср (NH), 1714 с (O–C=O), 1674 с (N–C=O), 1615 ср (C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 1.22 т (3H, CH₃CH₂O, ³J 7.1 Гц), 2.14 с (3H, CH₃), 4.18 к (2H, CH₃CH₂O, ³J 7.1 Гц), 7.47 т (2H, H^m, ³J 7.5 Гц), 7.57 т (1H, Hⁿ, ³J 7.5 Гц), 7.83 д (2H, H^o, ³J 7.5 Гц), 10.92 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ_C, м. д.: 13.67 (CH₃), 14.61 (CH₃CH₂O), 61.63 (CH₂O), 128.75, 129.18, 132.46, 133.79 (Ph), 144.82 (C=N), 160.06 (N–C=O), 165.08 (O–C=O). Найдено, %: С 61.32; Н 5.86; N 12.01. C₁₂H₁₄N₂O₃. Вычислено, %: С 61.53; Н 6.02; N 11.96.

Этил-(2E)-2-[2-(2-гидроксибензоил)гидразинилиден]пропаноат (3б) получали аналогично соединению **3а** из 0.35 г (1.2 ммоль) соединения **2б** и 0.066 г (1.2 ммоль) гидроксида калия. Выход 0.28 г (93%), белый порошок, т. пл. 129–132°C (H₂O). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3421 сл (OH), 2979 сл (NH), 1721 с (O–C=O), 1649 ср (N–C=O), 1601 ср (C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 1.25 т (3H, CH₃CH₂O, ³J 7.1 Гц), 2.05 с (3H, CH₃), 4.20 к (2H, CH₃CH₂O, ³J 7.1 Гц), 6.64 д. д. д (1H, C₆H₄, ³J 7.7, ³J 7.0, ⁴J 0.6 Гц), 6.79 д. д (1H, C₆H₄, ³J 8.2, ⁴J 0.5 Гц), 7.21 д. д. д (1H, C₆H₄, ³J 8.4, ³J 6.9, ⁴J 1.9 Гц), 7.83 д. д (1H, C₆H₄, ³J 7.8, ⁴J 1.6 Гц), 13.90 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ_C, м. д.: 13.43 (CH₃), 14.72 (CH₃CH₂O), 61.35 (CH₂O), 116.19, 118.58, 119.07, 130.81, 133.53, 165.66 (C₆H₄), 141.75

(C=N), 163.25 (N=C=O), 165.54 (O=C=O). Найдено, %: C 57.72; H 5.90; N 11.31. C₁₂H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: C 57.59; H 5.64; N 11.19.

Метил-(2E)-2-[2-(фуран-2-илкарбонил)-гидразинилиден]пропаноат (Зв) получали аналогично соединению **За** из 0.46 г (1.8 ммоль) соединения **Зв** и 0.1 г (1.8 ммоль) гидроксида калия. Выход 0.232 г (62%), белый порошок, т. пл. 157–159°C (H₂O). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3187 ср (NH), 1717 с (O=C=O), 1675 с (N=C=O), 1622 ср (C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д.: 2.09 с (3H, CH₃), 3.75 с (3H, CH₃O), 6.68 д. д (1H, H⁴, ³J 3.5, ⁴J 1.7 Гц), 7.60 уш. с (1H, H³), 7.95 д. д (1H, H⁵, ³J 1.7, ⁴J 0.7 Гц), 10.98 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ , м. д.: 13.16 (CH₃), 52.98 (CH₃O), 112.74 (C⁴), 120.03 (C³), 145.81 (C²), 147.33 (C⁵), 142.16 (C=N), 158.01 (N=C=O), 165.35 (O=C=O). Найдено, %: C 51.06; H 4.62; N 13.37. C₉H₁₀N₂O₄. Вычислено, %: C 51.43; H 4.80; N 13.33.

Этил-(2E)-2-[2-(фуран-2-илкарбонил)гидразинилиден]пропаноат (Зг) получали аналогично соединению **За** из 0.2 г (0.8 ммоль) соединения **Зг** и 0.043 г (0.8 ммоль) гидроксида калия. Выход 0.108 г (60%), белый порошок, т. пл. 158–160°C (H₂O). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3181 сл (NH), 1717 с (O=C=O), 1667 с (N=C=O), 1628 ср (C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д.: 1.26 т (3H, CH₃CH₂O, ³J 7.1 Гц), 2.08 с (3H, CH₃), 4.20 к (2H, CH₃CH₂O, ³J 7.1 Гц), 6.68 д. д (1H, H⁴, ³J 3.5, ⁴J 1.7 Гц), 7.66 уш. с (1H, H³), 7.95 д. д (1H, H⁵, ³J 1.7, ⁴J 0.8 Гц), 11.03 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ , м. д.: 13.00 (CH₃), 14.58 (CH₃CH₂O), 61.68 (CH₂O), 112.66 (C⁴), 120.43 (C³), 145.81 (C²), 147.32 (C⁵), 142.03 (C=N), 158.25 (N=C=O), 164.83 (O=C=O). Найдено, %: C 53.58; H 5.31; N 12.62. C₁₀H₁₂N₂O₄. Вычислено, %: C 53.57; H 5.39; N 12.49.

Метил-(2E)-2-[2-(пиридин-3-илкарбонил)-гидразинилиден]пропаноат (Зд) получали аналогично из 0.42 г (1.6 ммоль) соединения **Зд** и 0.088 г (1.6 ммоль) гидроксида калия. Выход 0.207 г (60%), белый порошок, т. пл. 151–155°C (H₂O). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3237 ср (NH), 1722 с (O=C=O), 1672 с (N=C=O), 1616 ср (C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д.: 2.14 с (3H, CH₃), 3.71 с (3H, CH₃O), 7.51 д. д (1H, H⁵, ³J 4.9, ³J 7.7 Гц), 8.16 д (1H, H⁴, ³J 7.7), 8.71 д (1H, H⁶, ³J 3.6), 8.96 с (1H, H²), 11.15 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C

(DMCO-d₆), δ , м. д.: 13.80 (CH₃), 52.91 (CH₃O), 123.84 (C⁵), 129.74 (C³), 137.00 (C⁴), 149.95 (C²), 152.75 (C⁶, N=C=O), 145.85 (C=N), 165.43 (O=C=O). Найдено, %: C 53.89; H 4.80; N 19.23. C₁₀H₁₁N₃O₃. Вычислено, %: C 54.30; H 5.01; N 19.00.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пелипко Василий Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1885-7005>

Адюков Иван Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7904-4302>

Байчурин Руслан Измаилович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2737-1448>

Макаренко Сергей Валентинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7284-5147>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № FSZN-2020-0026).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ono N.* The Nitro Group in organic synthesis. New-York: John Wiley and Sons, 2001. 373 p.
2. *Макаренко С.В., Садиков К.Д., Смирнов А.С., Берестовицкая В.М.* // Изв. Рос. гос. пед. унив. им. А.И. Герцена. 2009. № 95. С. 169.
3. *Ballini R., Gabrielli S., Palmieri A.* // Curr. Org. Chem. 2010. Vol. 14. N 1. P. 65. doi 10.2174/138527210790226429
4. *Yoshida M., Masaki E., Ikehara H., Hara S.* // Org. Biomol. Chem. 2012. Vol. 10. N 27. P. 5289. doi 10.1039/C2OB25413A
5. *Anderson J.C., Horsfall L.R., Kalogirou A.S., Mills M.R., Stepney G.J., Tizzard G.J.* // J. Org. Chem. 2012. Vol. 77. N 14. P. 6186. doi 10.1021/jo301000r

6. *Gautam L.N., Wang Q., Akhmedov N.G., Petersen J.L., Shi X.* // *Org. Biomol. Chem.* 2013. Vol. 11. N 12. P. 1917. doi 10.1039/C3OB27452G
7. *Li Y., Ibsen L., Jørgensen K.A.* // *Org. Lett.* 2017. Vol. 19. N 5. P. 1200. doi 10.1021/acs.orglett.7b00254
8. *Пелипко В.В., Макаренко С.В., Байчури Р.И., Берестовицкая В.М., Коваленко К.С.* // *ЖОрХ.* 2017. Т. 53. Вып. 12. С. 1765; *Pelipko V.V., Makarenko S.V., Baichurin R.I., Berestovitskaya V.M., Kovalenko K.S.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. N 12. P. 1799. doi 10.1134/S107042801712003X
9. *Grünstein E., Sellmer A., Mahboobi S.* // *Archiv Pharm.* 2019. Vol. 352. N 6. art. no. 1900026. doi 10.1002/ardp.201900026
10. *Gabrielli S., Chiurchiù E., Palmieri A.* // *Adv. Synth. Catal.* 2019. Vol. 361. N 4. P. 630. doi 10.1002/adsc.201800709
11. *Пелипко В.В., Байчури Р.И., Макаренко С.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 10. С. 1821; *Pelipko V.V., Baichurin R.I., Makarenko S.V.* // *Rus. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68. N 10. P. 1821. doi 10.1007/s11172-019-2631-z
12. *Пелипко В.В., Курицына М.А., Байчури Р.И., Макаренко С.В.* // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 8. С. 1184; *Pelipko V.V., Kuritsyna M.A., Baichurin R.I., Makarenko S.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 8. P. 1398. doi 10.1134/S1070363220080034
13. *Gao F., Guo Y., Sun M., Wang Y., Yang C., Wang Y., Wang K., Yan W.* // *Org. Lett.* 2021. Vol. 23. N 7. P. 2584. doi 10.1021/acs.orglett.1c00497
14. *Kimura M., Mohri T., Enomoto M., Meguro Y., Ogura Y., Kuwahara S.* // *J. Org. Chem.* 2021. Vol. 86. N 17. P. 12475. doi 10.1021/acs.joc.1c01663
15. *Bunnage M.E., Ganesh T., Masesane I.B., Orton D., Steel P.G.* // *Org. Lett.* 2003. Vol. 5. N 3. P. 239. doi 10.1021/ol0269704
16. *Ishikawa H., Suzuki T., Hayashi Y.* // *Angew. Chem.* 2009. Vol. 121. N 7. P. 1330. doi 10.1002/ange.200804883
17. *Anderson J.C., Kalogirou A.S., Tizzar G.J.* // *Tetrahedron.* 2014. Vol. 70. N 49. P 9337. doi 10.1016/j.tet.2014.10.042
18. *Пелипко В.В., Адюков, И.С., Байчури Р.И., Макаренко, С.В.* // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 3. С. 490; *Pelipko V.V., Adyukov I.S., Baichurin R. I., Makarenko S.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 3. P. 493. doi 10.1134/S1070363220030251
19. *Озерова О.Ю.* Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2016, 21 с.
20. *Пелипко В.В., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М., Байчури Р.И.* // *ХГС.* 2016. Т. 52. №8. С. 574; *Pelipko V.V., Makarenko S.V., Berestovitskaya V.M., Baichurin R.I.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2016. Vol. 52. N 8. P. 574. doi 10.1007/s10593-016-1934-3
21. *Ballini R., Gabrielli S., Palmieri A.* // *Synlett.* 2009. N 6. P. 965. doi 10.1055/s-0028-1088197
22. *Пелипко В.В., Байчури Р.И., Кустин Р.П., Виноградов А.П., Макаренко С.В.* // *ХГС.* 2018. Т. 54. № 7. С. 729; *Pelipko V.V., Baichurin R.I., Kustin R.P., Vinogradov A.P., Makarenko S.V.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2018. Vol. 54. N 7. P. 729. doi 10.1007/s10593-018-2339-2
23. *Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 557 с.
24. *Воловенко Ю.М.* Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: МБФНП, 2011. 704 с.

Alkyl 3-Nitroacrylates in Reactions with Substituted Hydrazines

V. V. Pelipko, I. S. Adyukov, R. I. Baichurin, and S. V. Makarenko*

Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

*e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Received November 26, 2021; revised January 6, 2022; accepted January 11, 2022

The reactions of alkyl 3-nitroacrylates with representatives of aryl(hetaryl) carboxylic acid hydrazides and substituted phenylhydrazines were studied. It was shown that the reactions proceed along the path of the formation of aza-Michael adducts. Elimination of nitrous acid by the action of a base from aza-adducts leads to the formation of *N'*-substituted *E*-hydrazones of alkylpyruvates.

Keywords: nitroacrylates, substituted hydrazine hydrazides, nucleophilic addition, aza-Michael adduct, hydrazone