

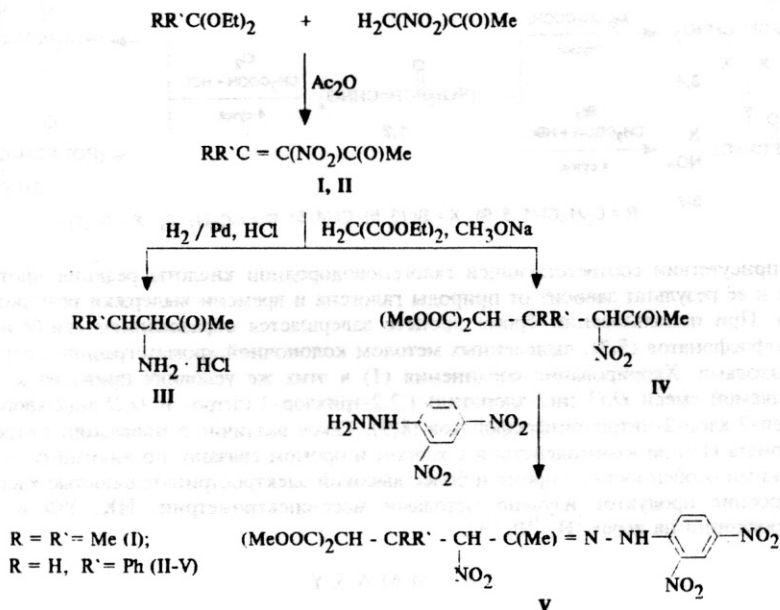
СИНТЕЗ ГЕМ-АЦЕТИЛНИТРОАЛКЕНОВ. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АМИНОКИСЛОТ

Н.И.Абоскалова, А.С.Полянская, В.М.Берестовицкая, В.В.Перекалин
Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена
Санкт-Петербург, Россия

Интерес к геминальным ацетилнитроалкенам связан с возможностью синтеза на их основе биологически активных аминокетонов и аминокислот.

Ранее нами был предложен метод синтеза гем-функционализированных нитроалкенов ароматического и гетероциклического ряда алкенилированием нитросодержащих СН-кислот альдегидами в условиях кислотного катализа [1]. Однако осуществить в этих условиях конденсацию нитроацетона с бензальдегидом с целью получения непредельных нитропредшественников валина и фенилаланина - 2-метил-3-нитро-2-пентен-4-она (I) и 1-фенил-2-нитро-1-бутен-3-она (II) - не удалось.

Синтез целевых соединений (I,II) реализован лишь через диэтилкстали ацетона и бензальдегида, которые алкенилируют нитроацетон в присутствии уксусного ангидрида. Выходы соединений (I) и (II) составляют 42 и 58% соответственно. Нитропентенон (I) получен нами впервые, его аналог (II) синтезирован ранее из бензальбутиламина и нитроацетона, но с более низким выходом (24%) [2].



Соединение (I) охарактеризовано методами ИК, УФ и ПМР-спектроскопии. ИК-спектр (в CHCl_3 , ν , см^{-1}): 1715 (валентные колебания карбонила), 1545 и 1370 (асимметричные и симметричные колебания нитрогруппы), 1640 (валентные колебания $\text{C}=\text{C}$). Спектр ПМР (в CCl_4 , δ , м.д.): 2.22, 2.46 (CH_3), 2.47 (CH_3CO). УФ-спектр (в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda_{\text{макс}}$ 230 нм, ϵ 38720.

Принципиальная возможность превращения *гем*-ацетилнитроалкенов в биологически активные аминокетоны показана на примере каталитического гидрирования нитробутенона (II) на палладии в кислой среде; при этом выход гидрохлорида 1-фенил-2-амино-3-бутанона (III) составляет 96%.

ИК-спектр (в вазелиновом масле) соединения (III), ν (см^{-1}): 1720 (валентные колебания карбонила), 2600-3200 (валентные колебания NH_3^+ -группы). Полученный аминотетракетон (III) известным способом под действием кислорода и соляной кислоты [3] может быть превращен в *D,L*-фенилаланин.

Впервые осуществлена конденсация 1-фенил-2-нитро-1-бутен-3-она (II) с малоновым эфиром, которая привела к синтезу функционально замещенного эфира γ -нитро-масляной кислоты - метилового эфира α -метоксикарбонил- β -фенил- γ -ацетил- γ -нитро-масляной кислоты (IV); выход 74%.

ИК-спектр (в CHCl_3) соединения (IV), ν (см^{-1}): 1680-1780 (валентные колебания карбонильных групп двух сложноэфирных и ацетильного фрагментов), 1570 и 1360 (асимметричные и симметричные колебания нитрогруппы). Наличие карбонильной группы в соединении (IV) подтверждено его превращением в 2,4-динитрофенилгидразон (V).

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Абоскалова Н.И., Полянская А.С., Перекалин В.В., др. // ЖОрХ. 1972. Т.8. С. 1332.
- [2]. Dornow A., Sassenberg W. // Lieb. Ann. 1957. Bd. 602. S.14.
- [3]. Yamoto M., Fukuyama M. // Yakugaku Zasshi. 1967. V.87. P. 1431; C.A. 1968. V.68: 87535d.

SUMMARY

The method of preparation of *gem*-acetylnitroalkenes being nitro-precursors of valine and phenylalanine is proposed. Hydration of 1-phenyl-2-nitro-1-butene-3-one with the using of palladium as a catalyst in acidic media has been conducted. Conditions of 1-phenyl-2-nitro-1-butene-3-one condensation with malonic ester have been defined.