

## استخدام فينيل كيتون في اصطناع مركبات النترو متعدد المجموعات

عبد الكريم الحمد

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سوريا

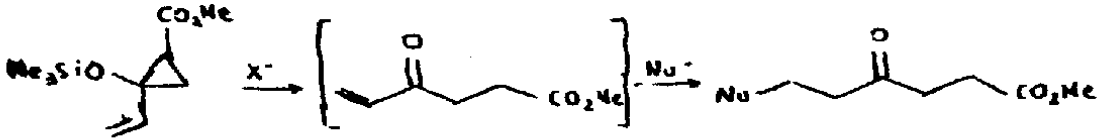
(قدم للنشر في ١٤٤١/٢/٥هـ؛ وقبل للنشر في ١٤٢١/١٠/٢٠هـ)

ملخص البحث. تعتبر تفاعلات إضافة نتروالكان حسب طريقة ميكائيل إلى المركبات الكربونيلية ( $\beta$ - $\alpha$ ) غير المشبعة، مفتاحاً لإنشاء سلسلة كربونية مرتبطة مع عدة مجموعات متعددة. تظهر الأمثلة المدروسة أهمية هذه المرحلة من الاصطناع. لقد تم تحليل آلية تلك التفاعلات حسب مفهوم عكس قطبية المركبات العضوية.

### المقدمة

تكتسب تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية (1-4) إلى المركبات الكربونيلية ( $\beta$ - $\alpha$ ) غير المشبعة أهمية كبرى في الاصطناع الكيميائي، وذلك لأنها تحصل بشكل انتقائي مكاني (regioselective) وانتقائي فراغي (stereoselective)، تمثل مشتقات سيلوكسي حلقي بروبان مصدر ذو أهمية لتلك المركبات، ففي الوسط الحمضي أو القلوي [١] يتم تحرير فينيل كيتون وذلك حسب المعادلة رقم (١). يمكن عزل هذا المركب بشكل حر أو يجري التفاعل معه في المحلول مع مركبات نيكلوفيلية مختارة لإعطاء مركبات كربونيلية متعددة المجموعات.

## معادلة رقم (١)



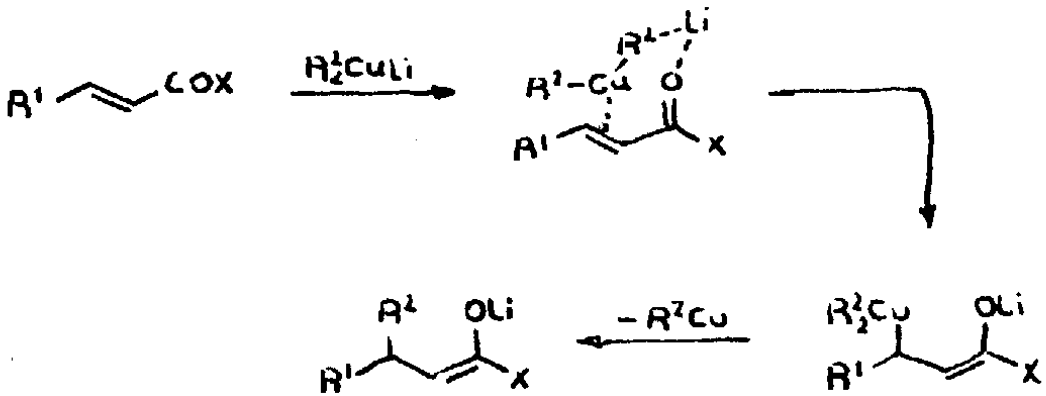
يتم في الوسط القلوي تطبيق مبدأ عكس القطبية (umpolung) مرتان [٢]:

- عند استخدام مشتقات حلقي بروبان لتحضير فينيل كيتون.

- عند تنشيط كاشف الإضافة النيكلوفيلية وذلك بتحويله إلى كاربانيون.

تشير المراجع العلمية إلى أنه قد تم استخدام العديد من الكواشف النيكلوفيلية في تفاعلات الإضافة (4-1) مع المركبات الكربونيلية (β-α) غير المشبعة وأكثر هذه الكواشف استخداما هو مركبات النحاس العضوية حيث تضاف بشكل انتقائي مكاني وانتقائي فراغي. وتتم هذه التفاعلات بمرحلة وسيطة [٣] يتشكل فيها معقد تشترك فيه الرابطة المضاعفة، والمجموعة الكربونيلية والكاشف لمعادلة رقم (٢).

## معادلة رقم (٢)



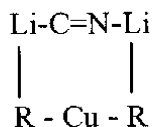
بعد ذلك وبواسطة الإضافة الحمضية يتم الحصول على إينول يتحول توتاميريا إلى

نتائج الإضافة (4-1).

تدخل مركبات النحاس العضوية هذه التفاعلات بحالتين [٤]:

(أ) الحالة المنخفضة  $R Cu (CN) Li$  Lower order

حيث يشكل  $CuCN$  مع  $RLi$  وحدة تفاعلية بنسبة (1:1). وتشير الدراسات إلى أن ٩٠٪ من شوارد (أيونات) السيانيد غير مرتبط بالنحاس. تتواجد هذه الحالة بشكل مونومير  $[tBuCu(CN)]Li_2$  أو بشكل ديمير  $[PhCu(CN)]Li_2$ . وترتبط شوارد النحاس مع السيانيد بالشكل:

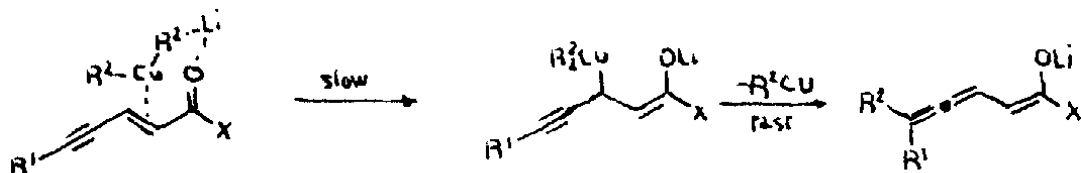


(ب) الحالة المرتفعة:  $R_2Cu(CN)Li_2$  higher order

حيث يشكل  $CuCN$  مع  $RLi$  وحدة تفاعلية بنسبة (2:1). وتتواجد هذه الحالة بشكل متوازن بين مختلف الأشكال الفراغية وهي أكثر فاعلية من الحالة الأولى تجاه تفاعلات الضم النيكلوفيلي (4-1).

عندما تترافق الرابطة المضاعفة في مركب الكربونيل ألفا- بيتا غير المشبع مع رابطة أستلينية فإن المعقد الوسيط يتشكل بين الرابطة المضاعفة [٣] والمجموعة الكربونيلية ويكون ناتج الإضافة من نوع (6-1) وذلك حسب المعادلة رقم (٣).

معادلة رقم (٣)



يكون التأثير بين الكاشف والمركبات الكربونيلية أثناء تشكل المعقد الوسيط من نوع

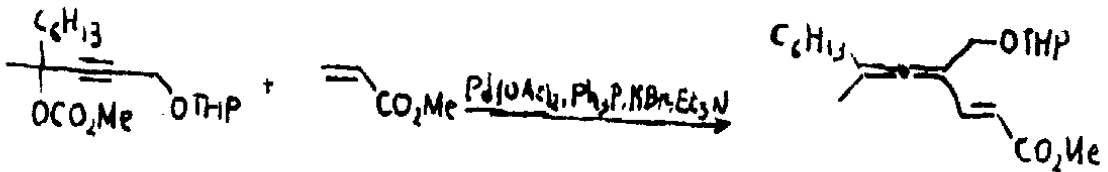
Soft-Soft وذلك حسب نظرية [٥] Hard and Soft acids and bases.

عند ازدياد المسافة بين المجموعة الكربونيلية والرابطة الأستلينية بمقدار رابطة مضاعفة فإن عدد المركبات الفراغية يزداد ونحصل على إضافة نيكليوفيلية من نوع (8-1) حيث يتم التفاعل بآلية مماثلة للإضافة (4-1) و(6-1). كذلك فإن ازدياد المسافة بين المجموعة الكربونيلية والرابطة الأستلينية بمقدار ما هو حاصل سابقا [٦] يقود لإعطاء ناتج إضافة من نوع (10-1) و(12-1) على التوالي.

تلعب كواشف غرينيادر (مركبات المغنسيوم العضوية) دورا مهما في تفاعلات الإضافة وهناك تنافس بين الإضافة (2-1) والإضافة (4-1). فالألدهيدات تعطي ناتج إضافة من نوع (2-1) أكثر من (4-1). وتحدث هذه التفاعلات بآلية مماثلة لكواشف النحاس العضوية [٧]. ومن الجدير بالذكر أن الألدهيدات والكيتونات أكثر فاعلية من الاسترات تجاه تفاعلات الإضافة النيكليوفيلية من نوع ميكائيل بينما الحموض الكربوكسيلية ( $\beta$ - $\alpha$ ) غير المشبعة عديمة الفعالية.

تقوم المركبات الأستلينية بتفاعلات إضافة مماثلة لمركبات النحاس. وتحدث تلك التفاعلات بوجود وسيط من البالاديوم [٨] معطية ناتج إضافة (4-1) وذلك وفق المعادلة رقم (٤).

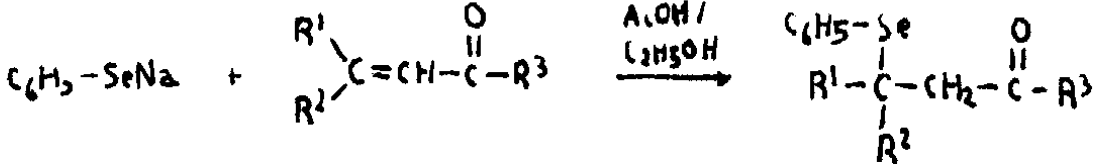
المعادلة رقم (٤)



يتم أيضا إضافة مركبات السيلينيوم بمرحلة واحدة في وسط حمضي [٩] وذلك

حسب المعادلة رقم (٥) التالية:

المعادلة رقم (٥)



تعطي المراجع العلمية أسماء الكثير من المركبات التي تلعب فيها إحدى الشوارد دورا نيكليوفيليا. وتحدث تلك التفاعلات في شروط معينة وبوجود محرضات مختلفة. يعطي الجدول رقم (١) فكرة عن أهم تلك المركبات وعن نوعية العامل المحرض والمذيب المستخدم [١٠].

الجدول رقم (١). أهم الكواشف النيكلوفيلية المستخدمة في تفاعلات الإضافة (١-4) إلى المركبات الكربونيلية ( $\beta$ - $\alpha$ ) غير المشبعة.

| محرض               | المذيب          | الكاشف             |
|--------------------|-----------------|--------------------|
| $K_2CO_3$          | MeOH            | MeOH               |
| Triton $\beta$     | MeOH            | PhSH               |
| $NET_3 \cdot 3 HF$ | THF             | $ET_2 NH$          |
| ACOH               | THF             | $NaNO_2$           |
| HCl                | $CH_2Cl_2/H_2O$ | $NaSO_2ph$         |
| Triton $\beta$     | THF             | $(MeO_2C)_2 CH_2$  |
| Triton $\beta$     | THF             | $MeO_2C CH_2 COMe$ |
| Triton $\beta$     | THF             | $(MeO_2S)_2 CH_2$  |

### الجزء العملي

جرى عمل أطياف  $^1HN.M.R$  للمركبات في  $CCl_4$  على جهاز من نوع VARIAN-EM (60 MZ) وأطياف IR للمركبات وهي مذابة في  $CCl_4$  على جهاز من نوع PERKIN-ELMER وتم قياس قيم التحليل العنصري (C, H, N) بواسطة جهاز

microanalyses MI .يحتوي الجدول رقم (٢) على النتائج الطيفية والتحليل العنصري للمركبات ( 3, 5, 7, 9, 10, 11) .

الجدول رقم (٢). الدراسة الطيفية والتحليل العنصري للمركبات.

| المركب | طيفي <sup>1</sup> H NMR ، IR والتحليل العنصري للمركبات  |       |          |                |
|--------|---|-------|----------|----------------|
| 3      | <p>طيف <sup>1</sup>H NMR<br/> <math>\delta = 3.65</math> (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), <math>\delta = 3.0-1.9</math> (m, 8 H, 4CH<sub>2</sub>), <math>\delta = 4.40</math> (t, 2 H, CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)<br/>           طيف IR<br/> <math>1745\text{ cm}^{-1}</math> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), <math>1725\text{ cm}^{-1}</math> (C=O), <math>1365\text{ cm}^{-1}</math> (NO<sub>2</sub>)<br/>           التحليل العنصري</p>   |       |          |                |
|        | C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (203)  | calcd | C= 47.29 | H=6.4 N=6.89   |
|        |   | Found | C= 46.81 | H=6.36 N=6.91  |
| 5      | <p>طيف <sup>1</sup>H NMR<br/> <math>\delta = 3.65</math> (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), <math>\delta = 3.0-1.9</math> (m, 8H, 4CH<sub>2</sub>), <math>\delta = 4.43</math> (m, H, CHNO<sub>2</sub>)<br/> <math>\delta = 1.45</math> (d, 3H, CH<sub>3</sub>)<br/>           طيف IR<br/> <math>1740\text{ cm}^{-1}</math> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), <math>1720\text{ cm}^{-1}</math> (C=O), <math>1365\text{ cm}^{-1}</math> (NO<sub>2</sub>)<br/>           التحليل العنصري</p>  |       |          |                |
|        | C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> (217)  | calcd | C=49.76  | H=6.91 N=6.45  |
|        |   | Found | C=49.31  | H=6.95 N=6.49  |
| 7      | <p>طيف <sup>1</sup>H NMR<br/> <math>\delta = 3.65</math> (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), <math>\delta = 3.0-1.9</math> (m, 10 H, 5CH<sub>2</sub>), <math>\delta = 3.85</math> (s, 4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)<br/> <math>\delta = 4.9-4.3</math> (m, 1H, CHNO<sub>2</sub>), <math>\delta = 1.33</math> (s, 3H, CH<sub>3</sub>)<br/>           طيف IR<br/> <math>1360\text{ cm}^{-1}</math> (NO<sub>2</sub>), <math>1735\text{ cm}^{-1}</math> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), <math>1720\text{ cm}^{-1}</math> (C=O),<br/>           التحليل العنصري</p> |       |          |                |
|        | C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>7</sub> (305)   | calcd | C=51.14  | H=7.54 N=4.59  |
|        |   | Found | C=51.21  | H=6.85 N=4.67  |
| 9      | <p>طيف <sup>1</sup>H NMR<br/> <math>\delta = 2.0</math> (s, 3H, COCl<sub>3</sub>), <math>\delta = 3.2-2.5</math> (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>), <math>\delta = 4.40</math> (t, 2H, CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)<br/>           طيف IR<br/> <math>1720\text{ cm}^{-1}</math> (C=O), <math>1365\text{ cm}^{-1}</math> (NO<sub>2</sub>)<br/>           التحليل العنصري</p>   |       |          |                |
|        | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> (131)   | calcd | C=45.8   | H=6.87 N=10.68 |
|        |   | Found | C=45.43  | H=6.71 N=10.73 |

تابع الجدول رقم (٢).

| المركب | طيفي $^1\text{H NMR}$ ، IR والتحليل العنصري للمركبات   |       |                              |  |
|--------|--|-------|------------------------------|--|
| 10     | طيف $^1\text{H NMR}$   |       |                              |  |
|        | $\delta = 3.65$ (s, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), $\delta = 3.0 - 1.9$ (m, 8H, $4\text{CH}_2$ ),<br>$\delta = 3.90$ (s, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), $\delta = 4.43$ (t, 2H, $\text{CH}_2\text{NO}_2$ )                        |       |                              |  |
|        | 1740 $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1370 $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{NO}_2$ ), 950 $\text{cm}^{-1}$ (C-O-C)  |       |                              |  |
|        | طيف IR<br>التحليل العنصري  |       |                              |  |
|        | $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ (247)  | calcd | C=48.58<br>H=6.88<br>N= 5.66 |  |
|        |  | Found | C=47.82<br>H=6.73<br>N= 5.81 |  |
| 11     | طيف $^1\text{H NMR}$   |       |                              |  |
|        | $\delta = 3.65$ (s, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), $\delta = 3 - 1.9$ (m, 8H, $4\text{CH}_2$ )<br>$\delta = 3.90$ (s, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), $\delta = 4.7-4.1$ (m, 2H, $\text{CHNO}_2$ )<br>$\delta = 1.06$ (d, 3H, 8-H) |       |                              |  |
|        | 1740 $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1370 $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{NO}_2$ ), 950 $\text{cm}^{-1}$ (C-O-C)  |       |                              |  |
|        | طيف IR<br>التحليل العنصري  |       |                              |  |
|        | $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ (261)  | calcd | C=50.96<br>H=7.33<br>N= 5.40 |  |
|        |  | Found | C=51.06<br>H=7.42<br>N= 5.35 |  |

## طريقة عامة لاصطناع مركبات النترو متعدد المجموعات

إلى كل جزئيء غرامي من الكيتون ( $\beta$ - $\alpha$ ) غير المشبعة نضيف ٢ جزئيء غرامي من نتروالكان و ١,٠ جزئيء غرامي من هيدروكسيد الصوديوم في كمية مناسبة من الميثانول الجاف (شروط التفاعل يشار إليها في الجزء العملي الخاص بكل تجربة).

وبعد انتهاء التفاعل يتم تبخير الميثانول، ثم يضاف للجزء المتبقي ماء وثاني كلور الميثان ومن ثم نعدل بواسطة HCl. بعد ذلك نستخلص بواسطة  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ونجفف فوق  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ثم نرشح المحلول ونبخر الرشاحة، بعد ذلك نقوم بتنقية كل مركب حسب ما تتطلبه كل حالة.

## اصطناع ميثيل 7 نetro 4 - أكسوهبتانوات [مركب (3)]

(Methyl 7-nitro - 4 - oxoheptanoate)

نضع في دورق مستدير القاع 20mmol (2.85g) من الكيتون (2) ثم نضيف فوقها 40mmol (2.45g) من نetro الكان (1) ثم 2mmol (0.08g) من هيدروكسيد الصوديوم و30ml من الميثانول الجاف وندع التفاعل يسير عند درجة حرارة 60°C لمدة ٤ ساعات بعد ذلك نبرد ونجري ما هو مذكور بالطريقة العامة ثم نفصل المركب بواسطة عمود من الكروماتوغرافيا فوق سيليكاجل باستخدام مذيب هو  $CH_2Cl_2$  فنحصل على 2.3g من المركب (3) بمردود قدره ٥٦٪.

## اصطناع ميثيل 7 - نetro - 4 أكسو أوكتانوات [مركب (5)]

(Methyl 7 - nitro -4- oxooctanoate)

نضع في دورق مستدير القاع متصل بمبرد عاكس 20 mmol (2.85g) من الكيتون (2) ثم نضيف فوقها 40 mmol (3g) من نetro ألكان (4) ثم 2mmol (0.08g) من هيدروكسيد الصوديوم و30ml من الميثانول الجاف ندع التفاعل يسير عند درجة حرارة 60°C لمدة ٤ ساعات. بعد ذلك نبرد ونجري ما هو مذكور بالطريقة العامة ثم نفصل المركب المطلوب بواسطة كروماتوغرافيا فوق سيليكاجل باستخدام  $CH_2Cl_2$  فنحصل على 3.4g من المركب (5) بمردود قدره ٨٠٪.

## اصطناع ميثيل 7 - نetro 9,9 (ايثيلين ديوكسي) - ديكانوات [مركب (7)]

(Methyl-7nitro-9,9 (ethylenedioxy) decanoate)

نضع في دورق مستدير القاع متصل بمبرد عاكس 20 mmol (2.85g) من الكيتون (2) ثم نضيف فوقها 40 mmol (6.30g) من نetro ألكان (6) ثم 2 mmol (0.08g) من هيدروكسيد الصوديوم و30 ml من الميثانول الجاف. نترك التفاعل يسير عند درجة حرارة 60°C لمدة ٤ ساعات ثم نبرد ونجري ما هو مشار إليه بالطريقة العامة ثم نفصل بواسطة الكروماتوغرافيا على عمود سيليكاجل فنحصل على 4.2g من المركب (7) بمردود قدره ٦٦٪.

### اصطناع 5- نترو -2- بنتانون [مركب (7)] (5-nitro-2-pentanone)

نضع في دورق مستدير القاع متصل بمبرد عاكس 20 mmol (1.4g) من الكيتون (8) ثم نضيف فوقها 40 mmol (2.44 g) من نترو ألكان (1) ثم 2mmol (0.08g) من هيدروكسيد الصوديوم و 30 ml من الميثانول الجاف. نترك التفاعل يسير عند درجة حرارة 60°C لمدة ٤ ساعات. بعد ذلك نبرد ونجري ما هو مذكور بالطريقة العامة ثم نفصل المركب المطلوب بواسطة عمود من كروماتوغرافيا فوق سيليكاجل باستخدام مذيب  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  فنحصل على 2g من المركب (9) بمردود قدرة ٧٦٪.

### طريقة عامة لاصطناع مركبات نترو الكيتال

نضيف إلى كل جزيء غرامي من نتروالكيتون ثلاث جزيئات غرامية من إيثان ديول وكمية محددة من الكلوروفورم ثم نضيف (0.5g)  $3.10^{-3}\text{mol}$  من حمض باراتولين سلفونيك. بعد ذلك نضيف ثلاث جزيئات غرامية من  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ونسخن إلى درجة الغليان لمدة ١٢ ساعة.

بعد انتهاء التفاعل نبرد ونرشح المحلول ثم نغسل الراسب بواسطة  $\text{CHCl}_3$  ونضيف الناتج للرشاحة، ثم نغسل الرشاحة بالماء ونستخلص بواسطة  $\text{CHCl}_3$  ونجفف فوق  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ، ومن ثم نرشح المحلول ونبخر المذيب ونفصل المادة المتشكلة حسب ما تتطلبه كل حالة.

### اصطناع ميثيل -7- نترو -4-4 (إيثيلين ديوكسي) هبتانوات [مركب (10)]

#### (Methyl -7- nitro - 4.4 (ethylenedioxy) Heptamoate)

نضع في دورق مستدير القاع متصل بمبرد عاكس 20 mmol (4g) من نترو ألكيتون (3) ثم نضيف 60 mmol (3.7g) من إيثان ديول و  $3.10^{-3}\text{mol}$  (0.5g) من حمض باراتولين سلفونيك وكذلك 50 ml من الكلوروفورم الجاف، بعد ذلك نضيف 60 mmol (8.5g) من كبريتات الصوديوم. نسخن المزيج ونضع التفاعل يسير عند درجة حرارة 65°C لمدة ١٢ ساعة.

بعد ذلك نبرد التفاعل ونجري ما هو مذكور بالطريقة العامة ثم نفصل المركب المطلوب بطريقة الكروماتوغرافيا على عمود من السيليكاجل وبواسطة مذيب هو  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  فنحصل على 3.7g من المركب (10) بمردود قدرة ٧٥٪.

اصطناع ميثيل -7- نثرو 4,4 (ايثيلين ديوكسي) اكتانوات [مركب (11)]

(Methyl -7- nitro - 4.4 (ethylenedioxy) octanoate)

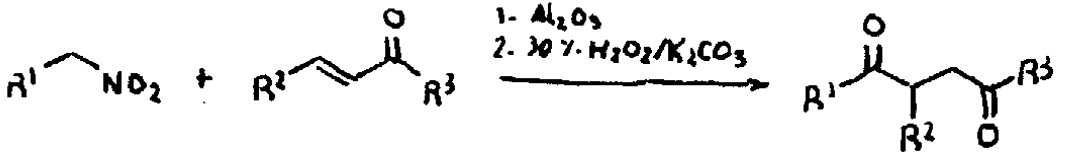
نضع في دورق مستدير القاع متصل بمبرد عاكس 20 mmol (4.3g) من نثروالكتون (5) ثم نضيف 60 mmol (3.7g) من إيتان ديول و  $3.10^{-3}\text{mol}$  (0.5g) من حمض باراتولوين سلفونيك وكذلك 50 ml من الكلوروفورم الجاف. بعد ذلك نضيف 60 mmol (8.5g) من كبريتات الصوديوم، ونسخن المزيج وندع التفاعل يسير عند درجة حرارة  $65^\circ\text{C}$  لمدة ١٢ ساعة.

بعد ذلك نبرد ونجري ما هو مذكور بالطريقة العامة ثم نفصل المركب المطلوب بطريقة الكروماتوغرافيا على عمود من السيليكاجل وبواسطة محل هو  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  فنحصل على 3.6g من المركب (11) بمردود قدره ٧٠٪.

### المناقشة والاستنتاج

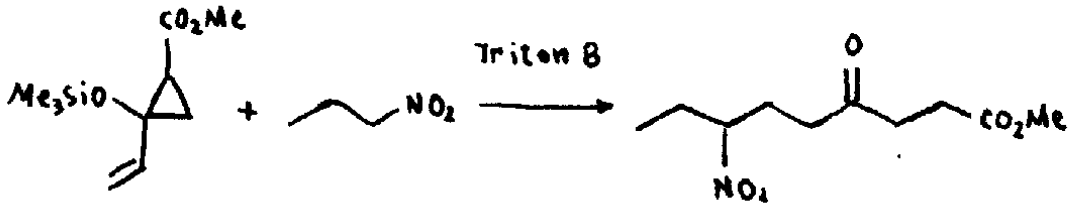
توضح الدراسات المرجعية أن مركبات النثرو متعدد المجموعات تلعب دورا مهما في الاصطناع العضوي، فاختزال مجموعة النثرو في المركبات (3، 5، 7، 9، 10، و 11) بواسطة فورمات الأمونيوم وبوجود PdLC يعطي الأمين الأولي [١١]، وتقوم المركبات (3، 5، و 7) بعد ذلك بتفاعلات تحلق ذاتي (1-5) مع المجموعة الكربونيلية معطية النثرون [١٢] وتشير المراجع العلمية [١٣] إلى أنه قد تم الحصول وخلال مرحلة واحدة على مركبات ثنائية الكربونيل من إضافة نثرو ألكان إلى الكيتونات ( $\beta$ - $\alpha$ ) غير المشبعة وذلك بوسط قلوي وبوجود عامل مؤكسد هو الماء الأكسجيني وأكسيد الألمنيوم معادلة رقم (٦).

معادلة رقم (٦)



كذلك فإن مشتقات سيلوكسي حلقي بروبان تتفاعل بمرحلة واحدة مع نتره ألكان [١٤] في وسط قلوي معطية إضافة نيكليوفيلية (4-1) حسب المعادلة رقم (٧).

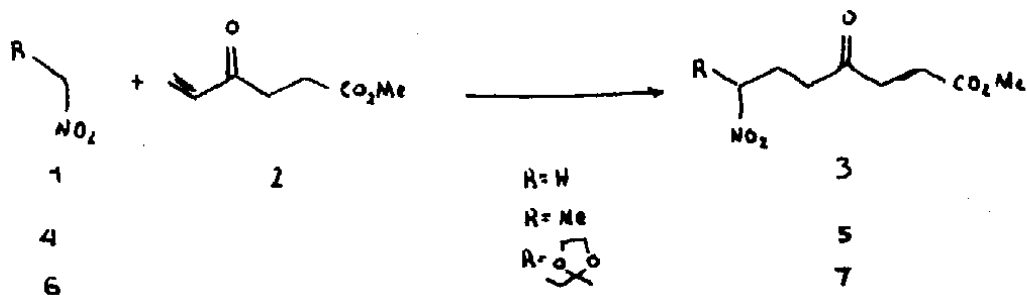
المعادلة رقم (٧)



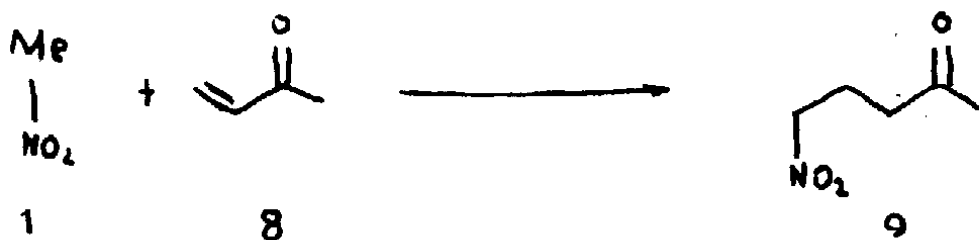
تفاعلات إضافة نتره ألكان وفق الآلية (4-1)

إن مجموعة النتره المرتبطة مع الألكانات ذات مفعول تحريضي ساحب للإلكترونات لذلك تكون هيدروجينات الموقع  $\alpha$  بالنسبة لها ذات خصائص حمضية  $pK^a=8.2$  بالنسبة لنتره الأيتيل.

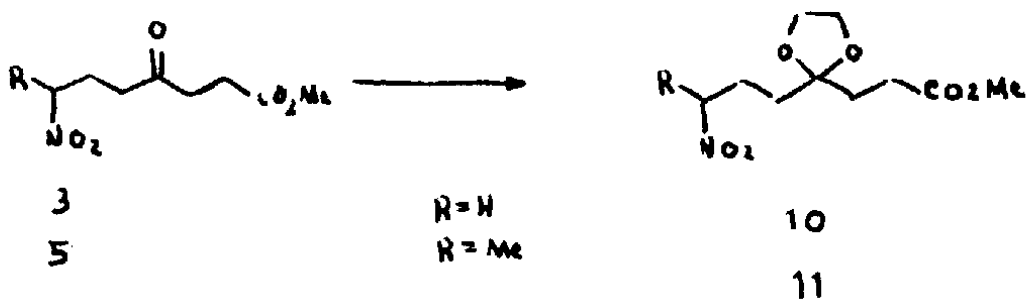
وعليه تتفاعل هذه المركبات مع المركبات الكربونيلية ( $\beta-\alpha$ ) غير المشبعة في وسط قلوي حيث يتم عكس قطبية ذرة الكربون  $\alpha$  umpolung. بعد ذلك يتم تعديل الوسط للحصول على المركب النهائي متعدد المجموعات.



تسلك الرابطة المضاعفة في الكيتونات ( $\beta$ - $\alpha$ ) غير المشبعة مركز الكيتروفيلي عند التفاعل مع نتروميثان في وسط قلوي لإعطاء نتروكيتون [١٥].



تم حماية المجموعة الكربونيلية في المركبات السابقة باستخدام إيثان ديول وفي وسط حمضي، ذلك لمنع المجموعة الكربونيلية من التفاعل مع الكواشف النيكليوفيلية من نوع hard bases، وكذلك للتخفيف من حموضة البروتونات  $\alpha$  بالنسبة لتلك المجموعة  $\text{P}^{\text{Ka}}=20$  بالنسبة للأستون.



### الخلاصة

يهدف هذا العمل إلى اصطناع مركبات النترو متعدد المجموعات التي تعتبر مصدر للأمينات الأولية متعدد المجموعات. وكذلك هي عبارة عن مصدر أساسي في اصطناع النترونات ذات الحلقة الخماسية. ومن الممكن تحويل مجموعة النترو في هذه المركبات إلى مجموعة كربونيل عن طريق retro-Michael أما طريقة الاصطناع فهي ذات مردود جيد (غالبا) وتحصل بشروط اعتيادية من حيث درجة الحرارة وكمية المواد المتفاعلة، ويمكن فصل وتنقيد المواد الناتجة. وكذلك يحدث الاصطناع عن طريق استخدام مواد أولية رخيصة الثمن نسبيا ومتوافرة لدى الطلب.

### المراجع

- [١] Kunkel.E, and Reichelt.I. "Conversion of Vinylcyclopropane to-6 Heterosubstituted 4-Oxoalkanoates" *Liebigs Ann Chem.* 6 (1984), 802-806.
- [٢] Seebach. D. "Methods of Reactivity umpolung" *Angew Chem. Int.Ed.Engl.* 18 (1979), 239-259.
- [٣] Canisius. J, Gerold. A, and Krouse. N. "The Mechanism of 1-4 and 1-6 Cuprate Addition" *Angew. Chem int. Ed. Engl.* 38 (1999), 1644-1646.
- [٤] Boche. C. Bosold. F. and Harms. B. "The Cristal Structures of a Lower Order and a Higher Order Cyanocuprate" *Angew Chem int. Ed. Engl.* 37 (1998), 1684-1685.
- [٥] Saville. B. "The Concept of Hard and Soft Acids and Bases" *Angew Chem Int Ed. Engl.* 6 (1967), 928-939.
- [٦] Krause, N. and Gerold, A. "Regio and Sterioselective Syntheses with Organocopper Reagents" *Angew Chem Int. Ed. Engl.* 36 (1997), 186-204.
- [٧] El.bouz, A. and Wartske, J. "Addition of Organometallic Compounds to Activated Double Bonds" *Tetrahedron lett.* 21 (1980), 2897-2899.
- [٨] Tsuji, J. and Mandai, T. "Palladium Catalyzed Reactions of Propargylic Compounds in Organic Synthesis" *Angew Chem Int. Ed. Engl.* 34 (1995), 2589-2612.
- [٩] Migasheta. M., Yoshikoshi, Y. "Facile and Highly Efficient Conjugate Addition of Benzeneselenol to ( $\alpha$ - $\beta$ ) Unsaturated Carbonyl Compounds" *Synthesis* 4 (1980), 664-666.

- Grimm, E., and Reissig, H. "2-Alkenyl Substituted Methyl-2 Siloxycyclopropanecarbo- [١٠] Xylates as Masked Vinyl ketones" *J. org. Chem.* 50 (1985), 5543-5545.
- Ram, S., and Ehrenkauf, S. "Ammonium Formate in Organic Synthesis" [١١] *Synthesis* 6 (1988), 91-95.
- Zschiesche, S. and Reibig, H. "Reductive Transformations of Polyfunctional Nitro [١٢] Compounds" *Liebigs Ann Chem.* 3 (1989), 551-557.
- Ballini, R., Petrini, M., and Rosini, G. "Utilisation of Basic Alumina in a pot [١٣] Synthesis of 1-4 Diketones" *Synthesis* 8 (1988), 231-233.
- Zschiesche, R., and Reileig, H. "Efficient Syntheses of Polyfunctional Nitro [١٤] Compounds" *Liebig Ann Chem* 5 (1988), 1165-1168.
- One, N., Fujii, M. "Addition of Nitro Compounds to Activated Double Bounds" [١٥] *Synthesis* 3 (1987), 583-586.

## Efficient Syntheses of Polyfunctional Nitro Compounds Using Vinyl Ketones as Michael Acceptors

Abdel Karim Al-Hamad

*Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Tishreen University, Latakia, Syria*

(Received 5/2/1421H.; accepted for publication 20/10/1421H)

**Abstract.** Michael addition of nitroalkanes toward ( $\alpha$ - $\beta$ ) unsaturated carbonyl compounds is a key reaction to construct polyfunctional carbon skeletons. Numerous examples demonstrate the utility of this basic step in synthetic strategy.

The construction of these polyfunctional systems with differentiated nitro groups are analyzed in terms of the concept of reactivity inversion of polarity (umpolung).