

# Кінетика [2 +3] циклоприсєднання Z-C-арил-N-фенілонітронів з 1-бромо-1-нітроетиленом

Марія Мікульська, Анджей Бараньскі

Інститут органічної хімії і технології, Краківський  
технологічний університет, ПОЛЬЩА, Краків,  
вул. Варшавська 24,  
E-mail: mariamikulska@chemia.pk.edu.pl

Більшість [2+3] циклоприсєднань нітронів з нітроалкенами відбувається у вигляді погодженого механізму. Нещодавні дослідження показали, що це не єдиний можливий спосіб проведення цих реакцій. У випадку простих алкенів погоджений механізм, який веде до повного стримування стереоконфігурації інших аддендів не викликає ніяких сумнівів. Але у випадку сильно електрофільних алкенів, як наприклад нітроалкени, двохступеневий механізм через цвіттеріонні посередники конкурує з погодженим механізмом. Застосування непогодженого механізму більше підходить при наявності додаткових стеричних ефектів.

У рамках цієї роботи досліджувався механізм [2+3] циклоприсєднання 1-бромо-1-нітроетилену з діарилнітронами. Вибрано саме 1-бромо-1-нітроетилен через його суттєву електрофільність ( $\omega = 2.87\text{eV}$ ) і факт, що реакційний центр в атомі  $C_\alpha$  є сильно екранований, в цей час, як атом  $C_\beta$  є практично оголеним. Така структура диполярфілу повинна сприяти асиметричному підходу молекули нітрону до зони реакції  $C_\beta$  і  $C_\alpha$ .

Отримані результати показали, що незалежно від характеру замінного атома в молекулі нітроні, у реакціях виявлено утворення тільки стереоізомерних 4-бромо-4-нітро-2,3-діарилізоксазолідинів. Кінетичні дослідження довели, що незважаючи на високий  $\pi$ -дефіцит нітроалкєну, реакції відбуваються за погодженим механізмом. Засвідчує це характер принципу Дімрот-Гаммета. Зокрема, константи чутливості у рівнянні Дімрота для взірцевого циклоприсєднання 1-бромо-1-нітроетилену з діфенілнітроні складають відповідно 0,029 і 0,031, для шляхів А і В, в діапазоні, типовому для погоджених реакцій. Константи реакцій у рівнянні Гаммета це відповідно  $\rho_A = 1,063$  і  $\rho_B = 1,147$ . Це доводить, що електронна передача в межах перехідного стану відбувається у напрямі до нітроетиленової субструктури.

Переклад виконано в Агенції перекладів РІО  
[www.pereklad.lviv.ua](http://www.pereklad.lviv.ua)

# Kinetic of the [2 +3] cycloaddition of Z-C-aryl-N-phenylnitrones with 1-bromo-1-nitroethene

Maria Mikulska, Andrzej Barański

Institute of Organic Chemistry and Technology,  
Cracow University of Technology,  
POLAND, Krakow, Warszawska 24,  
E-mail: mariamikulska@chemia.pk.edu.pl

*Kinetic measurements of the [2+3] cycloaddition reaction between 1-bromo-1-nitroethene and Z-C-aryl-N-phenylnitrones were carried out. Kinetic studies proved that despite the high  $\pi$ -deficiency of the nitroalkene, the reactions proceed according to the concerted mechanism. This is evidenced in particular by the character of the Dimroth-Hammet correlation.*

**Keywords** – [2+3] cycloaddition, nitrones, nitroalkenes, mechanism.

## I. Introduction

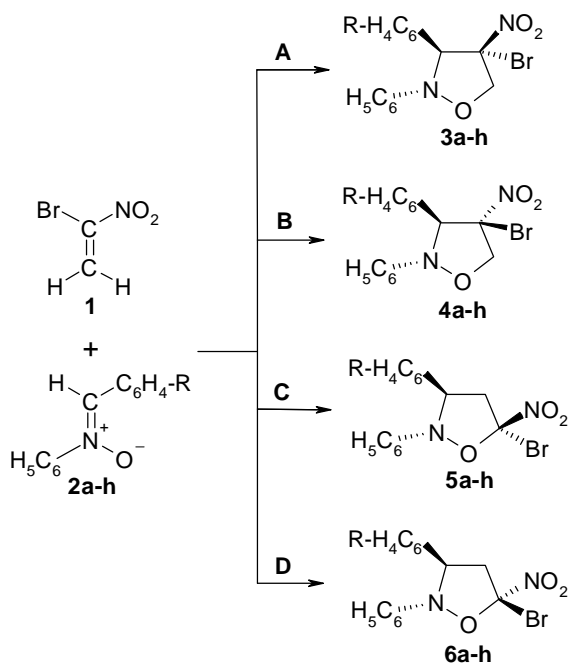
The vast majority of [2+3] cycloadditions of nitrones with nitroalkenes proceed via a concerted mechanism [1,2]. However, recent reports [2] have shown that it is not the only possible mechanism of these reactions. In the case of simple alkenes the concerted mechanism of that leads to complete retention of stereoconfiguration of addends raises no doubts. However in the case of strongly electrophilic alkenes, such as nitroalkenes, a two-stage mechanism via zwitterionic intermediates competes with the concerted mechanism. Not-concerted mechanism becomes more likely, if additional steric effects occur.

Therefore, within the framework of this work it was decided to examine the kinetics of [2+3] cycloaddition of 1-bromo-1-nitroethene with *p*-substituted diarylnitrones. 1-bromo-1-nitroethene was selected because of its significant electrophilicity ( $\omega = 2.87\text{eV}$  [3]) and the fact that the reaction site at the atom  $C_\alpha$  is strongly shielded, while the atom  $C_\beta$  is virtually bare. Such structure of the dipolarophile, should foster asymmetric approach of the nitron molecule to the reaction sites  $C_\beta$  and  $C_\alpha$ .

## II. Results and discussion

[2+3] Cycloaddition reactions between 1-bromo-1-nitroethene (**1**) with Z-C,N-diarylnitrones (**2a-h**) may theoretically lead to four regio- and stereoisomeric nitroisoxazolidines (scheme).

Our studies revealed that irrespective of the character of the substituent in the nitron molecule, the reactions proceed regiospecifically (pathways **A** and **B**), leading to mixtures of the respective stereoisomeric 4-bromo-4-nitro-2,3-diarylisoxazolidines (**3a-h** and **4a-h**) in a ratio of approx. 1.4-1.7:1.0.



R = p-OCH<sub>3</sub> (a), p-CH<sub>3</sub> (b), H (c), p-F (d), p-Cl (e), p-Br (f), p-COOCH<sub>3</sub> (g), p-NO<sub>2</sub> (h)

In order to investigate the reaction mechanism, kinetic studies were conducted to determine the substituent and solvent effect and also, for selected reactions, the activation parameters. The measurements were performed according to the procedure described earlier [4].

The values of rate constants  $k_A$  and  $k_B$  increase with higher  $\sigma_p$  values of the substituent in the nitronone molecule.

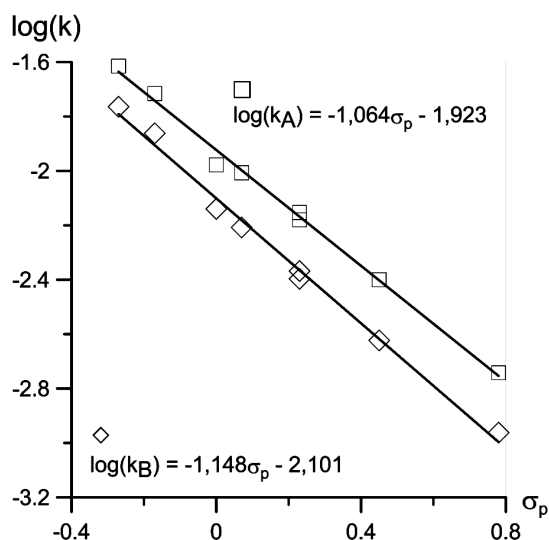


Fig. 1. Plot of  $\log(k)$  vs Hammett constants  $\sigma_p$  for the [2+3] cycloaddition of 1-bromo-1-nitroethene **1** with Z-C-aryl-N-phenylnitrones **2a-h**

The resulting reaction constants  $\rho$  for the cycloadditions tested are typical for concerted [2+3] cycloadditions.

To confirm/exclude the possibility of the existence of an ionic intermediate on reaction pathways, we determined the effect of solvent polarity on the reaction

rate. The studies were carried out for [2+3] cycloaddition in which 1-bromo-1-nitroethene (**1**) and Z-C,N-diphenylnitronone (**2c**) were used as model substrates. The sensitivity constants in the Dimroth equation were 0.029 and 0.031, respectively, for pathways A and B, within the range typical for concerted reactions.

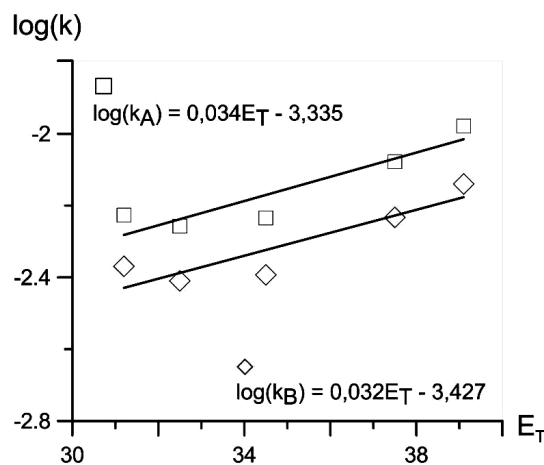


Fig. 2. Plot of  $\log(k)$  vs Hammett constants  $E_T$  for the [2+3] cycloaddition of 1-bromo-1-nitroethene **1** with Z-C-aryl-N-phenylnitrones **2a-h**

The concerted nature of our reactions is also confirmed by the activation parameter values.

Table 1

Activation parameters for the reactions of 1-bromo-1-nitroethene with nitrones,  $\Delta H^\ddagger$  [kcal/mol] and  $\Delta S^\ddagger$  [cal/mol·K]

	A		B	
	1+2a	1+2h	1+2a	1+2h
$\Delta H^\ddagger$	12.9	13.0	12.9	13.0
$\Delta S^\ddagger$	-22.2	-26.9	-22.9	-27.9

## Conclusion

In the course of the studies it was found that regardless of the nature of substituents in nitronone phenyl ring, the reactions tested lead to two stereoisomeric 4-bromo-4-nitro-2,3-diazoisoxazolidines. Kinetic studies have shown that despite the high electron-deficiency of the nitroalkene, the reactions occur via a concerted mechanism. The characteristics of the Dimroth and Hammett relationships confirm these observations.

## References

- [1] R. Huisgen, in: "1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry", vol.1 (Ed.: A. Padwa) Wiley Interscience, New York, 1984.
- [2] R. Huisgen, G. Mloston, in: "Modern Problem of Organic Chemistry" (Ed.: A.A. Potekhin, R.R. Kostikov, M.S. Baird), St. Petersburg University Press, St. Petersburg, 2004.
- [3] A. Barański, R. Jasiński, E. Cholewka, in: „Postępy w Inżynierii i Technologii Chemicznej” (Ed.: Z. Kowalski), pp. 7-25, Politechnika Krakowska 2011.
- [4] A. Baranski, *J. Phys. Org. Chem.*, vol.15, pp.78–82, 2002.