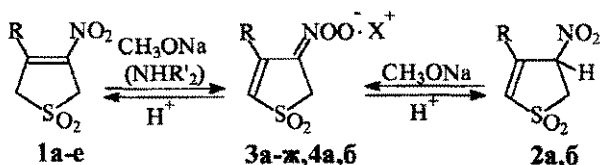


И.Е.Ефремова, В.В.Абзианидзе, В.М.Берестовицкая  
 (Российский государственный педагогический университет  
 им. А.И.Герцена)

## 2-ТИОЛЕНИЛ-4-НИТРОНАТЫ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БРОМОМ

Интерес к изучению солей нитроновых кислот связан со спецификой электронного строения и разнообразием химических свойств. Особая чувствительность к электронным эффектам и двойственная реакционная способность делают нитронаты важными объектами теоретической органической химии [1-4]. Следует отметить, что высокая активность этих веществ в реакциях с электрофилами широко используется и в препаративных целях [5-8].

Новый вклад в химию нитронатов могут внести соли нитротиолен-1,1-диоксидов. Изучение этих веществ представляется заманчивым в плане выявления специфики строения оригинального нитроаллильного аниона, включенного в гетероцикленовую систему и испытывающего дополнительное влияние сульфонильной группы. В практическом аспекте тиоленилнитронаты могут открыть новые пути синтеза ранее неизвестных полифункциональных нитротиолен-1,1-диоксидов, в частности, галогенопроизводных.



R = CH<sub>3</sub> (1a,3a), Cl (1б,2a,3б,4a,б), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH (1a,3в), *n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH (1г,3г),

*n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH (1д,3д), *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH (1e,3e), морфолино- (2б,3ж)

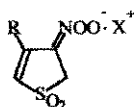
X = Na (3a-ж), пиперидино- (4a), этиламино- (4б)

Натриевые и аммонийные тиоленилнитронаты (3a-ж, 4a,б) с хорошими выходами (75-95%) получены нами в результате взаимодействия замещенных Δ<sup>2</sup>- и Δ<sup>3</sup>-нитротиолен-1,1-диоксидов (1a-e, 2a,б) с соответствующими основаниями в условиях аналогичных синтезу алкилнитронатов [1,9]. Необходимо отметить, что вследствие повышенной склонности нитротиолен-1,1-диоксидов к аллильвинильной изомеризации [10], протекающей особенно активно в щелочной среде, депротонирование Δ<sup>2</sup>- (2a,б) и Δ<sup>3</sup>- (1a-e) изомеров осуществляется одинаково легко.

Инфракрасные спектры солей 4-нитропиолен-1,1-диоксида (За-ж, 4а, б) по характеру проявления полос близки спектрам анионов нитроаллила [11] и нитроциклопентадиена [12] (табл.1). Они содержат интенсивные полосы в области 1340, 1280, 1240, 1180, 1160, 1090  $\text{см}^{-1}$ , приписываемые колебаниям ионизованной нитрогруппы [11] и сульфонильной группы, а также полосы поглощения кратных  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{N}$  связей при 1650-1600, 1580-1520  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 1

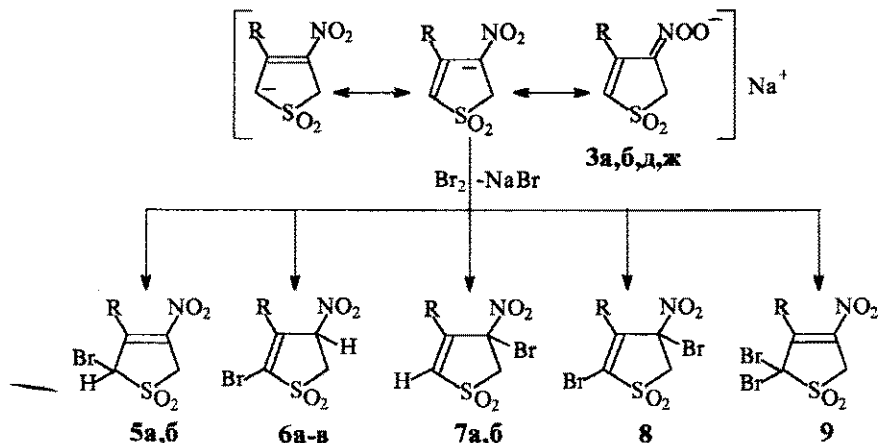
Спектральные характеристики  
нитронатов (За-ж, 4а, б)



№	R	X <sup>+</sup>	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$		УФ спектр	
			C=C, C=N	NOO <sup>-</sup> , SO <sub>2</sub>	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon$
За	CH <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	1650, 1550	1370, 1340, 1270 1240, 1160, 1090	230 330	4400 10000
Зб	Cl	Na <sup>+</sup>	1640, 1530	1370, 1280, 1240 1180, 1155, 1090	235 345	4000 16000
Зв		Na <sup>+</sup>	1600, 1580 1520	1365, 1330, 1270 1245, 1170, 1110	220 305	7000 10000
Зг		Na <sup>+</sup>	1600, 1580 1530	1360, 1330, 1270 1240, 1170, 1110	249 304	5800 14600
Зд		Na <sup>+</sup>	1610, 1580 1520	1365, 1330, 1275 1250, 1165, 1110	258 305	8300 22000
Зе		Na <sup>+</sup>	1600, 1570 1520	1365, 1335, 1270 1245, 1170, 1110	259 305	8700 22000
Зж		Na <sup>+</sup>	1600, 1570 1560, 1520	1380, 1305, 1280 1260, 1180, 1140	240 315	6000 9000
4а	Cl		1640, 1530	1340, 1280, 1250 1180, 1160, 1090	235 345	4000 14000
4б	Cl	EtH <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	1640, 1530	1340, 1280, 1250 1180, 1160, 1050	235 345	3300 13400
модельный CH <sub>2</sub> =CH-C=NOO <sup>-</sup>			1603, 1558	1340, 1190, 1165 1030, 995	213 277	7400 22000

Параметры электронных спектров солей (3а-ж, 4а, б) практически не зависят от природы противоиона и соответствуют спектру натриевой соли 1-нитро-2-пропена [11]. В спектрах солей (3а-ж, 4а, б) присутствуют полосы поглощения: при 235 нм ( $\epsilon$  4000) и 340-345 нм ( $\epsilon$  10000-16000). Замена хлора при С<sup>3</sup> атоме на объемные аминоксодержащие группировки в нитронатах (3в-ж) приводит к гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения ( $\lambda_{\max}$  305-315 нм), что связано, по-видимому, со стерическими изменениями в сопряженных циклических анионах. Характерное для тиоленилнитронатов (3а-е, 4а, б) bathochromное смещение полос по сравнению с анионами нитроаллила ( $\lambda_{\max}$  213, 277 нм) [11] и нитроциклогексена ( $\lambda_{\max}$  240, 280 нм) [12] обусловлено, по-видимому, вкладом 3d-орбитального резонанса сульфонильной группы. Аналогичное явление наблюдается в УФ спектрах дианионов динитросульфонов [13], для которых интенсивная полоса переноса заряда смещается в длинноволновую область на 30-60 нм по сравнению с аналогичными анионами, не содержащими SO<sub>2</sub> группы.

Специфика гетероциклической структуры тиоленилнитронатов особенно ярко проявляется в их реакциях с электрофилами. Учитывая распределение электронной плотности в изучаемых анионах, можно предположить, что электрофильная атака может осуществляться по С<sup>2</sup>- и С<sup>4</sup>-атомам цикла и по атому кислорода нитрогруппы. Действительно, протонирование солей (3а-ж) осуществляется обычным путем по ионизированной нитрогруппе [1] с последующей изомеризацией в более устойчивую изомерную форму [10]: нитронаты (3а, в-е) превращаются в соединения (1а, в-е), а (3б, ж) - в продукты (2а, б).





R = CH<sub>3</sub> (3а, 5а, 6а, 7а), Cl (3б, 5б, 6б, 7б), *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH (3д, 9), морфолино- (3ж, 6в, 8)

Бромирование солей (3а,б,д,ж) привело к синтезу структурно изомерных моно- и дибромнитротиолен-1,1-диоксидов (5а,б,6а-в,7а, б,8,9), среди которых доминируют продукты электрофильной атаки α-положения гетероцикла (5а,б,6а-в,8,9). Электронодонорное влияние аминного остатка в солях (3д,ж) способствует протеканию вторичного акта бромирования, приводящего к дибромпроизводным (8,9). Строение моно- и дибромнитротиолен-1,1-диоксидов принято на основании спектральных данных (табл.2).

Таблица 2

Спектры ПМР бромнитротиолен-1,1-диоксидов (5а,б,6а-в,7а,б,8,9)

№	R	Т.пл., °С	Выход, %	Спектры ПМР, δ, м.д. *			
				CH <sub>2</sub>	CH	=C H	R
5а	CH <sub>3</sub>	78-79	55	4.30	5.68	-	2.32
6а	CH <sub>3</sub>	151-153		3.99, 3.79	5.71	-	2.20
7а	CH <sub>3</sub>	96-98		4.45, 4.11	-	6.91	2.23
5б	Cl	140	54	4.24	6.24	-	-
6б	Cl	153		4.01, 4.23	5.84	-	-
7б	Cl	80		4.73, 5.09	-	7.39	-
6в		181	35	4.26, 4.48	5.60	-	3.15, 3.67
8		128	50	4.35, 4.55	-	-	3.47, 3.85
9	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl- <i>n</i>	173	76	3.90	-	-	7.63

Примечание:

\* спектры ПМР соединений (5а,б,6а-в,7а,б,8) сняты в ацетонитриле-*d*<sub>3</sub>, (9) - в триметилфосфате-*d*<sub>6</sub>.

Предпочтительность бромирования по γ-положению к нитрогруппе принципиально отличает анионы изучаемых солей от модельных [13,14], для которых характерна атака Br<sup>+</sup> в α-положение к электроноакцепторному заместителю. Такая ориентация электрофильной атаки, по-видимому, является следствием индуктивного эффекта сульфонильной группы, влияющего на распределение электронной плотности в сопряженном анионе, а также стерическими особенностями цикла, способствующими большей доступности C<sup>2</sup>-центра.

В целом, проведенное исследование показало, что соли нитро-тиолен-1,1-диоксидов являются доступными и перспективными продуктами органического синтеза. Выявленные особенности строения анионов тиоленилнитронатов расширили представление об электронной организации и реакционной способности нитроанионов и могут быть использованы для осуществления региоселективных химических взаимодействий. Впервые показана многовариантность строения структурно изомерных моно- и дибромзамещенных продуктов, образующихся при галогенировании тиоленилнитронатов. Разработаны методики получения новой серии галогеннитротииолен-1,1-диоксидов, которые представляют самостоятельный интерес как перспективные синтоны для целенаправленного синтеза разнообразных, в том числе практически значимых веществ.

### Библиография

1. Новиков С.С., Швейхгеймер Г.А., Севостьянова В.В., Шляпочников В.А. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. М.: Химия, 1974. 415 с.
2. Новиков С.С., Шляпочников В.А., Оленева Т.И., Осипов В.Г. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971. № 1. С. 171-173.
3. Ерашко В.И., Шевелев С.А., Файнзильберг А.А. // Усп. хим. 1966. Т. 35. № 10. С. 1740-1770.
4. Липина Э.С., Степанов Н.Д., Багал И.Л., Бодина Р.И., Перекалин В.В. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. Вып. 12. С. 2404-2413.
5. Шевелев С.А. // Усп. хим. 1970. Т. 39. № 10. С. 1773-1800.
6. Бодина Р.И., Липина Э.С., Перекалин В.В. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. Вып. 10. С. 2095-2098.
7. Липина Э.С., Павлова З.Ф., Приходько Л.В., Паперно Т.Я., Перекалин В.В. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. № 4. С. 810-812.
8. Фойер Г. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под общ. ред. С.С. Новикова: В 2 т. М.: Мир, 1969. 835 с.
9. Целинский И.В., Колесецкая Г.И. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. Вып. 12. С. 2471-2474.
10. Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Трухин Е.В., Беркова Г.А. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. Вып. 2. С. 368-377.
11. Липина Э.С. Сопряженные непредельные нитросоединения (синтез, строение, химические превращения): Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.03. Л., 1986. 50 с.
12. Kerber R., Chick M. // J. Org. Chem. 1987. Vol. 32. N 7. P. 1329-1332.
13. Берестовицкая В.М., Титова М.В., Паперно Т.Я., Перекалин В.В. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 11. С. 2383-2393.
14. Марч Д. Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 434-435.