

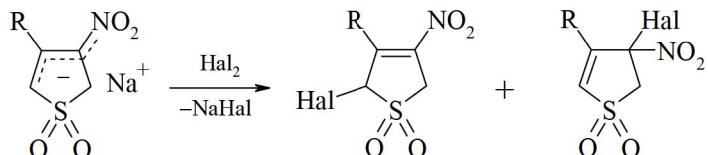
## Новые полифункциональные системы на основе нитросодержащих тиолен- и тиофен-1,1-диоксидов

Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е.

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена  
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

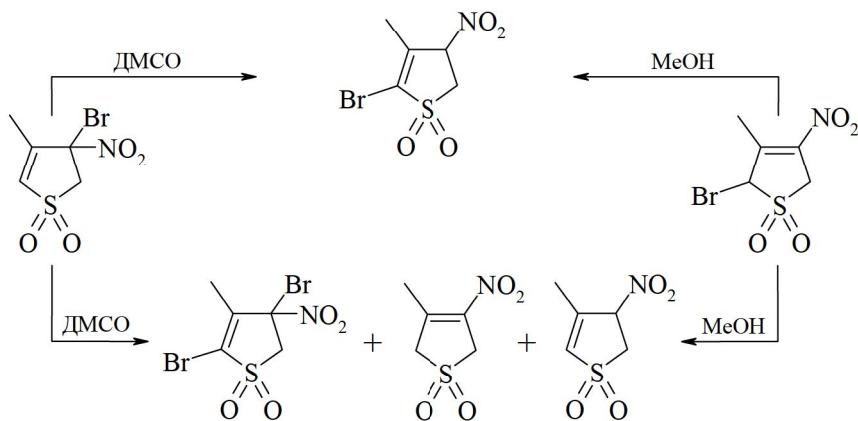
Тиолен-1,1-диоксид (сульфолен) и его замещенные относятся к числу легкодоступных, перспективных гетероциклических веществ, интересных в теоретическом и прикладном аспектах [1, 2]. Среди производных тиолен-1,1-диоксида найдены вещества, обладающие антиастматическими, противовоспалительными, фунгицидными, инсектицидными свойствами, а также аналоги некоторых природных соединений, в том числе антибиотики [3]. Особое место в ряду замещенных тиолен-1,1-диоксида принадлежит нитротиолен-1,1-диоксидам, которые являются высокореакционноспособными синтонами при целенаправленном синтезе труднодоступных гетероциклических производных, а также оригинальными моделями при изучении ряда актуальных теоретических вопросов, таких как аллил-винильная изомеризация, оксим-нитронная таутомерия и др. [4]. Уникальные свойства нитротиолен-1,1-диоксидов еще ярче проявляются при введении в их молекулы атомов галогена, дополнительных нитрогрупп и сопряженных кратных связей.

Галогенпроизводныеmono- и динитротиолен-1,1-диоксидов получены путем галогенирования соответствующих тиоленилнитронатов, содержащих при C(3)-атоме гетероцикла различные заместители [5, 6].



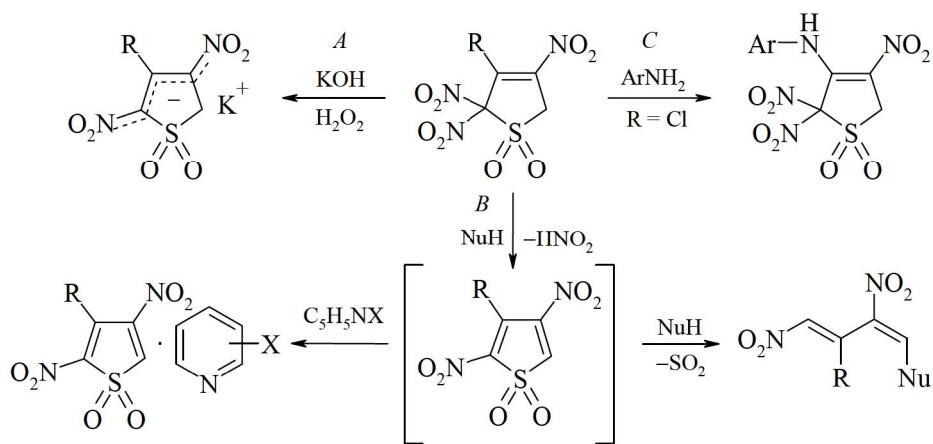
R = Me, Cl, морфолино, ариламино; Hal = Cl, Br, I

Сочетание в пятичленном ненасыщенном гетероцикле атома галогена, нитро- и сульфонильной групп обуславливает высокую лабильность моногалогеннитротиолен-1,1-диоксидов. Оказалось, что некоторые представители этого ряда способны в мягких условиях претерпевать каскад быстрых превращений, включающих галогено- и прототропные перегруппировки, завершающиеся образованием продуктов изомеризации и диспропорционирования [7]. В отличие от описанных в литературе примеров галогенотропных превращений, протекающих лишь в присутствии жестких оснований, перегруппировки бромнитротиолен-1,1-диоксидов происходят даже при их растворении в метаноле или ДМСО (см. ниже).



2,2,4-Тринитро-3-тиолен-1,1-диоксиды, синтезированные путем нитрования соответствующих нитротиолен-1,1-диоксидов [8–10], представляют собой оригинальные полинитрогетероциклены, гармонично сочетающие типичные свойства тринитрометильных соединений и тиолен-1,1-диоксидов.

Строение всех представителей ряда изучено спектральными методами с привлечением данных рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов. Специфика структуры тринитротиолендиоксидов обуславливает их высокую активность при взаимодействии с нуклеофилами. Они реагируют по трем конкурирующим направлениям, приводящим к образованию анионов 2,4-динитротиолен-1,1-диоксидов (путь A), 2,4-динитротиофен-1,1-диоксидов (путь B), а в случае, если при C(3) гетероцикла находится атом хлора, открывается возможность реакций S<sub>N</sub>Vin (путь C).

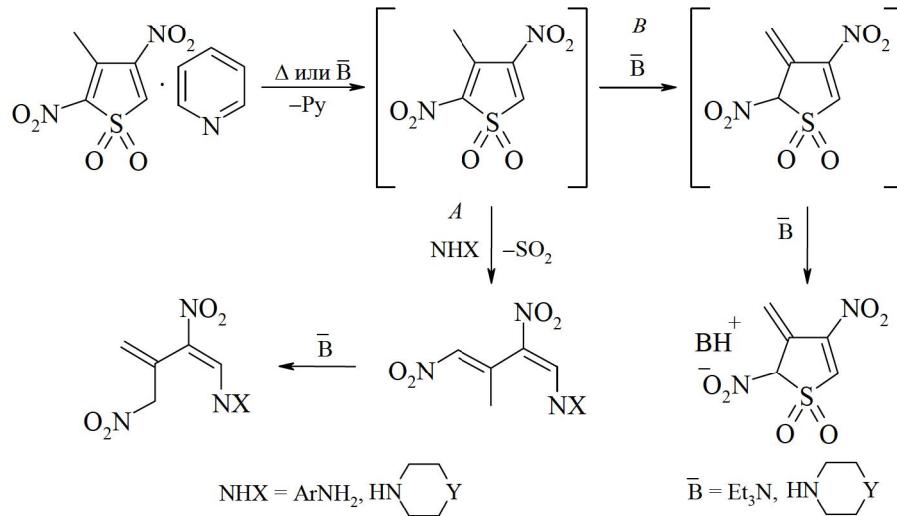


Предпочтительность путей трансформации, специфика и глубина превращений определяются характером заместителя R, природой нуклеофила, и существен-

но зависят от восстановительных свойств последнего. Нуклеофилы с низким потенциалом ионизации (гидроперекисный анион, третичные жирноароматические амины) взаимодействуют с тринитротиолен-1,1-диоксидами селективно по пути A и стабилизируют образующийся динитроанион в виде динитротиолен-1,1-диоксида или его солей [11, 12]. Под воздействием первичных ариламинов взаимодействие идет преимущественно по пути B с образованием сопряженных ариламинодинитробутадиенов или производных хиноксалина [9, 13, 14]. В случае хлорзамещенного тринитротиолендиоксида эти превращения опережают процесс  $S_NVin$  (путь C), что открывает путь синтеза ариламинотринитротиолен-1,1-диоксидов и позволяет получать бис(ариламино)-динитробутадиены [10].

Пиридин и его аналоги при взаимодействии с тринитротиолен-1,1-диоксидами направляют реакцию преимущественно по пути B и стабилизируют образующиеся при этом динитротиофен-1,1-диоксиды в виде устойчивых молекулярных комплексов [9, 15].

На примере комплекса 3-метил-2,4-динитротиофендиоксида с пиридином было показано, что это соединение в реакциях с аминами и диенофилами способно генерировать *in situ* высоко реакционноспособный синтон – 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид. Взаимодействие с аминами протекает по двум конкурирующим направлениям: A) нуклеофильное присоединение по динитродиеновой системе, сопровождающееся десульфонилированием и приводящее к аминодинитробутадиенам, B) аллил-винильная изомеризация, завершающаяся синтезом аммонийных 4-метилен-3-нитро-1,1-диоксо-2-тиоленил-5-нитронатов; предпочтительность пути реакции определяется основностью нуклеофила.

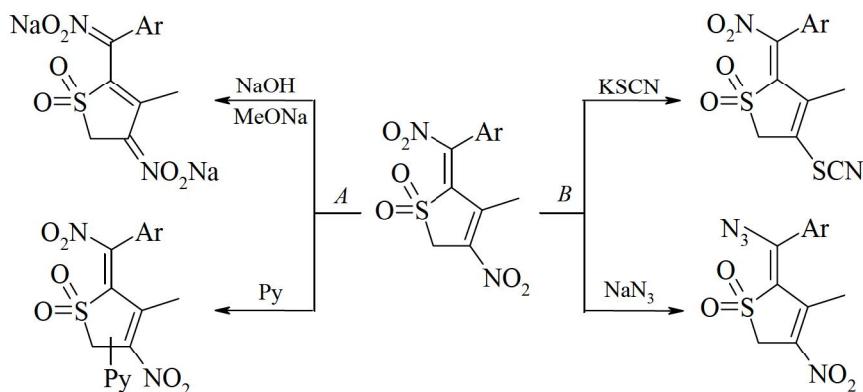


Низкоосновные ароматические амины присоединяются по диеновой системе 2,4-динитротиофендиоксида; образующиеся продукты  $\text{Ad}_\text{N}$  претерпевают десульфонилирование, приводящее к изомерным ариламинодинитробутадиенам. Высокоосновный триэтиламин способствует изомеризации высвобождающегося 2,4-динитротиофендиоксида в экзо-изомер, который выделяется в виде триэтиламмониевого

нитроната. Реакции рассматриваемого комплекса с протонсодержащими высокоосновными аминами (пиперидин, морфолин, пiperазин, N-метилпиперазин) объединяют оба вышеуказанных направления, вследствие чего образуются соответствующие аммонийные нитронаты, а также изомерные аминодинитробутадиены.

На примере реакций со стиролом и фенилацетиленом показана способность молекулярных комплексов 3-метил-2,4-динитротрофен-1,1-диоксида с пиридином и никотиновой кислотой вступать в реакции обратного диснового синтеза с образованием аддуктов *моно*- и *бис*-присоединения [16].

Динитробензилидентиолен-1,1-диоксиды, реакционная способность которых определяется 1,4-динитросульфиденовой системой, включающей сопряженные экзо- и эндо-циклические кратные связи, получены нами нитрованием 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов тетраоксидом диазота [17, 18].



Синтезированные динитробензилидентиолен-1,1-диоксиды являются стерически напряженными высокоелектронодефицитными субстратами [18], способными вступать в реакции электронного переноса, нуклеофильного присоединения и винильного замещения. Выявлены основные факторы, влияющие на хемо- и региоселективность этих процессов. В частности, установлено, что взаимодействие с реагентами, характеризующимися относительно низким потенциалом ионизации, идет преимущественно по пути электронного переноса и приводит к образованию солей дианионов (в реакциях с NaOH, NaOCH<sub>3</sub>) или молекулярных комплексов (в реакциях с пиридином, N,N-диметиланилином).

Понижение восстановительных свойств реагентов обуславливает предпочтительность нуклеофильной атаки по дieneовой системе, при этом такие нуклеофилы как NaN<sub>3</sub>, KSCN реагируют селективно по пути S<sub>N</sub>Vin. На примере взаимодействия с додекантиолом и CH-кислотами (ацетилацетоном, динитрилом малоновой кислоты) показана возможность одновременного участия динитробензилидентиолен-1,1-диоксидов в двух конкурирующих процессах – электронного переноса и нуклеофильного реагирования (Ad<sub>N</sub> или S<sub>N</sub>Vin).

В целом, в результате проведенного исследования нами разработаны оригинальные методы синтеза новых типов полифункциональных серусодержащих

гетероцикленов – галогенпроизводные моно- и динитротиолен-1,1-диоксидов, 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксиды, динитробензилидентиолен-1,1-диоксиды и молекулярные комплексы динитротиофендиоксида с пиридином и его аналогами. Особенности строения всех групп соединений охарактеризованы спектральными методами, геометрические параметры некоторых представителей синтезированных рядов установлены на основании данных рентгеноструктурного анализа.

Найдены общие закономерности химического поведения полученных производных нитротиолен- и нитротиофен-1,1-диоксидов, обусловленные их высокой электрофильтрностью и пространственной перегрузкой, а также выявлены специфические свойства каждого типа полифункциональных систем. Показано, что наличие в сульфоленовом гетероцикле нескольких функциональных групп обуславливает разнообразие вариантов реагирования и обеспечивает возможность синтеза большого ассортимента продуктов линейной и гетероциклической структуры, в том числе и органических комплексных производных.

### Литература

1. Безменова Т.Э., *Химия тиолен-1,1-диоксидов*, Киев: Наукова Думка, 1981, с. 291.
2. Новицкая Н.Н., Толстиков Г.А. и др., *Органические соединения серы*, Рига, 1980, т. 2, с. 157.
3. Безменова Т.Э., *Физиологически активные вещества*, 1985, т. 17, с. 3.
4. Берестовицкая В.М., *ЖОХ* **2000** 70 (9) 1512.
5. Ефремова И.Е., Абзианидзе В.В., Берестовицкая В.М. и др., *ЖОХ* **2000** 70 (6) 1037.
6. Берестовицкая В.М., Литвинов И.А., Ефремова И.Е. и др., *ЖОХ* **2002** 72 (7) 1189.
7. Ефремова И.Е., Абзианидзе В.В., Берестовицкая В.М., *ХГС* **2002** (8) 1153.
8. Хлытин А.Л., Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М. и др., *ЖОрХ* **1997** 33 (10) 1596.
9. Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М., Лапшина Л.В. и др., *ЖОрХ* **1998** 34 (7) 1117.
10. Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Лапшина Л.В. и др., *ЖОрХ* **1998** 34 (7) 1119.
11. Ефремова И.Е., Хлытин А.Л., Берестовицкая В.М., *ЖОрХ* **1996** 32 (1) 150.
12. Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Хлытин А.Л. и др., *ЖОрХ* **1997** 33 (8) 1258.
13. Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Хлытин А.Л. и др., *ЖОрХ* **2000** 36 (4) 592.
14. Хлытин А.Л., Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М., *ЖОрХ* **1994** 30 (9) 1434.
15. Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Хлытин А.Л. и др., *ЖОрХ* **1996** 32 (1) 152.
16. Лапшина Л.В., Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М. и др., *ЖОрХ* **2000** 70 (6) 1039.
17. Ефремова И.Е., Бортников С.В., Берестовицкая В.М., *ЖОХ* **2001** 71 (6) 1047.
18. Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Бортников С.В. и др., *ЖОрХ* **2002** 72 (12) 2035.