

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС 3-МЕТИЛ-2,4-ДИНИТРОТИОФЕН-1,1-ДИОКСИД•ПИРИДИН В РЕАКЦИИ С *n*-МЕТОКСИСТИРИЛОМ

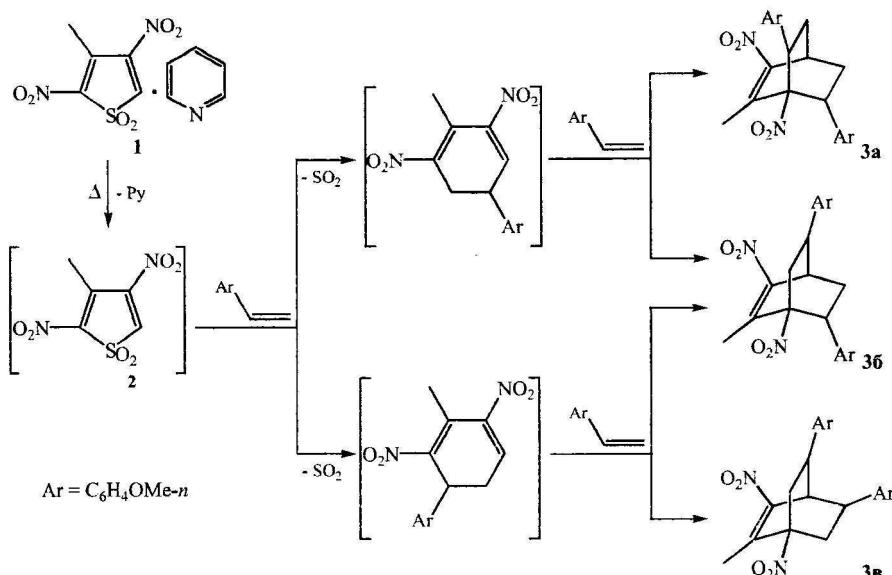
Лапшина Л.В., Баклашева Н.В., Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М.

Российский государственный педагогический университет имени А.А.Герцена
191186, Санкт-Петербург, наб.р.Мойки, д.48, e-mail: chemis@herzen.spb.ru

Широкий диапазон реакционной способности и многовариантность химического поведения тиофен-1,1-диоксидов обуславливают неослабевающий интерес к этому классу серосодержащих гетероциклических соединений как к перспективным синтонам для конструирования полиядерных, каркасных структур, а также аналогов или фрагментов природных соединений и биологически активных веществ [1–3]. В этой связи одной из актуальных проблем является функционализация гетероцикла, направленная на увеличение спектра синтетических возможностей тиофен-1,1-диоксидов. Однако следует отметить, что решение этой задачи затруднено вследствие высокой лабильности тиофендиоксидного цикла.

Оригинальным представителем ряда функционализированных тиофен-1,1-диоксидов является 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид (2), полученный нами в виде устойчивых кристаллических молекулярных комплексов с пиридином (1) и его аналогами [4]. Ранее было показано, что 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид, генерируемый *in situ* из молекулярных комплексов с пиридином и никотиновой кислотой при нагревании, активно вступает в реакции [4+2] циклоприсоединения со стиролом и фенилацетиленом с образованием изомерных динитробициклооктенов и динитрофенилбензолов, соответственно [5].

С целью расширения ряда динитросодержащих аддуктов диенового синтеза нами изучено взаимодействие молекулярного комплекса (1) с *n*-метоксистиролом при кипячении с избытком диенофила в растворе бензола. Установлено, что реакция протекает по схеме, аналогичной взаимодействию со стиролом, включающей стадии диссоциации комплекса (1), регионенаправленного присоединения диенофила по диеновой системе 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида (2), последующего хелатропного десульфонилирования и вторичного акта [4+2] циклоприсоединения, завершающегося синтезом изомерных аддуктов бис-присоединения – бис(*n*-метоксифенил)-2-метил-1,3-динитробицикло[2.2.2]окт-2-енов (3a–b), выделенных методом колоночной хроматографии.



Строение полученных соединений (3a–b) принято на основании данных ИК, ЯМР ¹Н спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой участии Президента РФ на поддержку молодых российских ученых (Грант № МК-1509.2003.03)

- [1] Gronowitz S. // *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1993, Vol. 74, (1-4), 113.
- [2] Nakayama J., Sugihara Y. // *Top. Curr. Chem.*, 1999, 205, 131.
- [3] Raash M.S. // *J. Org. Chem.*, 1980, 45, (5), 856.
- [4] Лапшина Л.В., Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М., Непомнящая Н.Б. // Межвузовский сборник научных трудов «Синтез, строение и химические превращения органических соединений азота: нитросоединений, аминов и аминокислот». СПб, изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. 1999. С. 33.
- [5] Лапшина Л.В., Ефремова И.Е., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М. // *ЖОХ*, 2000, 70, (6), 1039.