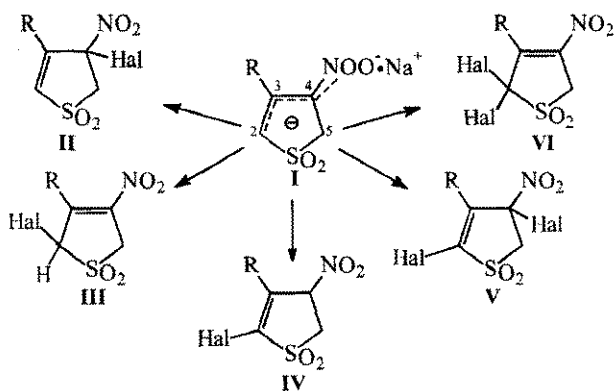


СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕННИТРОТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДОВ

Абзианидзе В.В., Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М.

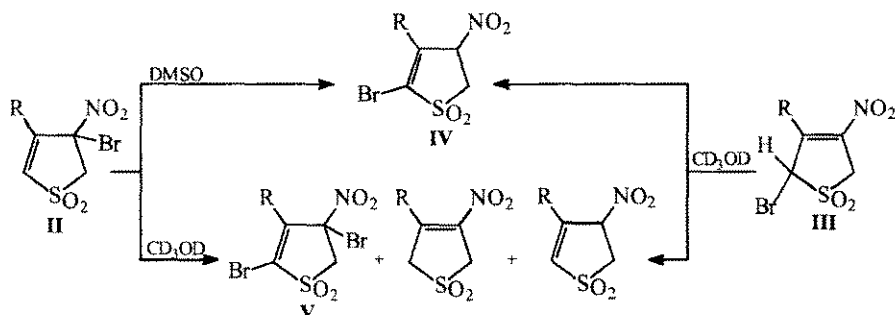
*Российский государственный педагогический университет им.А.И.Герцена
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, chemis@herzen.spb.ru*

Введение галогена в молекулы нитротиолен-1,1-диоксидов априори предполагает расширенное синтетического потенциала соединений этого класса. С целью синтеза галогенсодержащих 4-нитротиолен-1,1-диоксидов нами изучены реакции галогенирования натрий 1,1-диоксо-2-тиоленил-4-нитронатов (I), отличающихся заместителями в гетероцикле, и выявлены закономерности этих взаимодействий. Реакции осуществлялись при комнатной температуре в среде абсолютного эфира и завершились синтезом моно- и дигалогенпроизводных (II-VI), при этом



Hal = Cl, Br, I; R = CH₃, Cl, ArNH, морфолино-

эффективность процесса галогенирования закономерно понижалась при переходе от Cl₂ к I₂. Установлено, что первоначальная электрофильная атака независимо от типа галогена и заместителя в гетероцикле осуществляется по двум центрам – C²- или C⁴-атомам резонансостабилизированного нитроаллильного аниона и приводит к изомерным моногалогеннитротиолен-1,1-диоксидам (II, III). В ряде случаев этот процесс сопровождается дальнейшими превращениями: соединение (III) в результате аллил-винильной перегруппировки трансформируется в изомерную форму (IV), а вторичный акт галогенирования моногалогенпроизводных (III, IV) приводит к синтезу дигалогеннитротиолендиоксидов (V, VI). Показано, что наличие электроноакцепторного заместителя (R = Cl) в гетероциклическом анионе способствует прототропной перегруппировке (III) в (IV), а электронодонорные группы (R = NHA_g, морфолино-) благоприятствуют образованию дигалогенпроизводных (V, VI). Строение впервые синтезированных галогеннитротиолен-1,1-диоксидов (II-VI) принято на основании данных ЯМР ¹H и ИК спектроскопии и подтверждено элементарным анализом. Тонкая структура соединения 4-бром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксида исследована методом рентгеноструктурного анализа.



Наличие трех электроноакцепторных заместителей в пятичленном ненасыщенном гетероцикле обуславливает высокую лабильность моногалогеннитротиолен-1,1-диоксидов, способных под воздействием растворителей претерпевать три типа превращений: прототропную, галогенотропную перегруппировку и диспропорционирование. На примере монобромнитротиолендиоксидов показано, что наиболее лабильной является форма (III), диспропорционирование и изомеризация которой могут протекать как в растворах метанола и ацетонитрила, так и в отсутствие растворителя. Устойчивый в кристаллическом состоянии изомер (II) в растворе метанола также диспропорционирует, а в растворе DMSO претерпевает бромотропную перегруппировку.

В докладе обсуждаются влияние характера заместителя в гетероцикле, природы атакующего галогена, а также роль внешних факторов на способность галогеннитротиолен-1,1-диоксидов к вышеуказанным превращениям. Предлагается возможный механизм изучаемых перегруппировок.

THE SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF HALOGEN-NITRO-THIOLEN-1,1-DIOXIDES

Abzianidze V.V., Efremova I.E., Berestovitskaya V.M.

Herzen State Pedagogical University of Russia, 191186 Russia, St.-Petersburg, Moika emb., 48

For the first time a series of bromo-, chloro- and iodo-nitro-thiolen-1,1-dioxides has been synthesized by halogenation of sodium 1,1-dioxo-2-thiolenyl-4-nitronates. The general appropriatenesses of the process of halogenation have been revealed.