

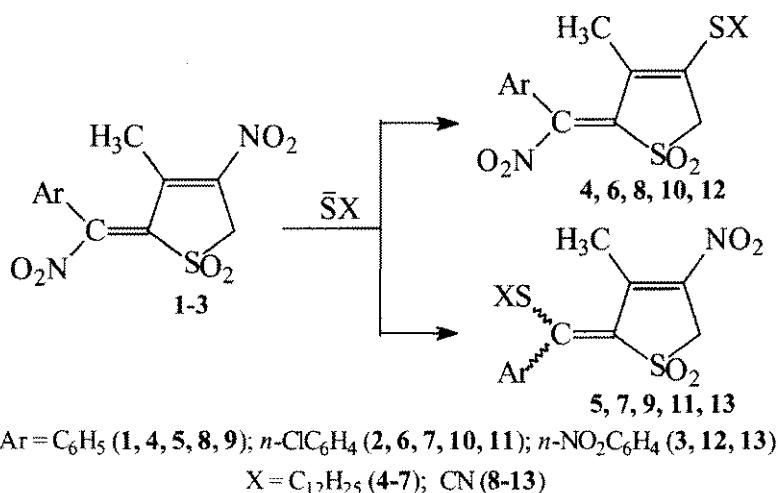
ДИНИТРОСУЛЬФОДИЕНЫ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА В РЕАКЦИЯХ С S-НУКЛЕОФИЛАМИ

Бортников С.В., Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М.

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

Направленный синтез полифункциональных молекул является актуальной задачей современной органической химии. Полученные нами динитросульфодienes (ДНСД) ряда тиолен-1,1-диоксида – 3-метил-4-нитро-2-(1'-нитро-1'-арил)метил-3-тиолен-1,1-диоксиды (1-3), содержащие в молекуле пятичленного гетероцикла стерически напряженную *s-trans*-фиксированную 1,4-динитродиеновую систему, оказались удобными объектами для конструирования на их основе разнообразных функционализированных производных [1].

С целью синтеза тиосульфонитродиенов нами изучены реакции ДНСД (1-3) с представителями S-нуклеофилов – алифатическим тиолом и тиоцианатом калия. В случае взаимодействия соединений (1,2) с додецилтиолом, протекающего в растворе этанола при комнатной температуре, наряду с продуктом окисления – C₁₂H₂₅S-SC₁₂H₂₅ (выход 7%), выделяется смесь изомерных тиосульфонитродиенов (4,7) (выход ~30%). Образование последних является результатом реакций нуклеофильного винильного замещения по эндо- или экзоциклическому нитровинильному фрагменту, конкурирующих с процессами электронного переноса (окисление тиола).



Нуклеофил, обладающий более низким потенциалом ионизации – SCN, способствует селективному протеканию процесса по пути S_NVin. Реакции осуществлялись при комнатной температуре в растворе уксусной кислоты и завершались образованием смеси структурных изомеров тиоцианосульфонитродиенов (8,10,12) и (9,11,13) в соотношении ~ 3:2. Большой выход 4-тиозамещенных продуктов (8,10,12) связан, по-видимому, с предпочтительностью нуклеофильной атаки по стерически более доступному реакционному центру.

Додецилтиопродукты (4-7) представляют собой маслообразные продукты, выделяемые из реакционной смеси методом колоночной хроматографии; тиоцианосульфонитродиены (8-13) – кристаллические вещества желтого цвета. Продукты (4,6,8,10,12) – стереооднородные соединения, вещество (9) выделяется в виде смеси Z,E- и E,E- геометрических изомеров.

Строение синтезированных продуктов (4-13) принято на основании спектральных данных (ЯМР ¹H, ИК спектроскопия) и подтверждено аналитическими данными.

[1]. Ефремова И.Е., Бортников С.В., Берестовицкая В.М. Метод синтеза динитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 1047-1048.

DINITRO-SULFO-DIENES OF THIOLEN-1,1-DIOXIDE SERIES IN REACTIONS WITH S-NUCLEOPHILES

Bortnikov S.V., Efremova I.E., Berestovitskaya V.M.

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

Interactions of 1,4-dinitro-1,3-dienes of the series of thiole-1,1-dioxide with S-nucleophiles – dodecylthiole and potassium rhodanate – have been studied. It has been shown that depending on the reducing properties of the reagent reactions can proceed in two routes: oxidation or nucleophilic vinyl substitution at C²- and C⁴-centers of the dinitrodiene system.