

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ГАЛОГЕН-3-МЕТИЛ-2,4-ДИНИТРО-3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

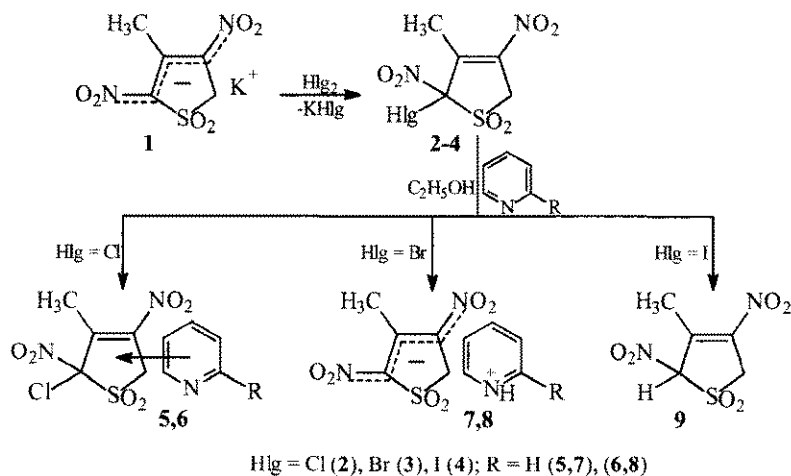
Лапшина Л.В., Шеремет Е.А., Садиков К.Д., Ефремова И.Е.

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

2,2,4-Тринитро-3-тиолен-1,1-диоксиды [1,2], в молекулах которых одновременно присутствуют фрагменты полинитроалканов, нитроэтенон, СН-кислот и тиолендиоксидного цикла, явились оригинальными моделями для изучения свойств серосодержащих полинитрогетероцикленов; на основе этих веществ были получены разнообразные группы ранее неизвестных или труднодоступных соединений. Замена одной нитрогруппы на атом галогена расширяет диапазон синтетических возможностей и выявляет новые грани химического поведения полифункциональных ненасыщенных гетероциклических систем.

2-Галоген-3-метил-2,4-динитро-3-тиолен-1,1-диоксиды (2-4), содержащие в гетероцикле атомы хлора, брома или иода, получены нами путем галогенирования калий 3-метил-4-нитро-1,1-диоксо-3-тиоленил-2-нитроната (1). Они представляют собой устойчивые кристаллические вещества, растворимые в полярных растворителях.

Реакции галогендинитротииолен-1,1-диоксидов (2-4) с пиридином и 2-пиколином, осуществленные в одинаковых условиях (в растворе этанола, при комнатной температуре), обнаружили возможность различной трансформации галогендинитротииолендиоксидной системы в зависимости от природы галогена. Взаимодействие наиболее электронодефицитного представителя изучаемого ряда – хлординитротииолен-1,1-диоксида (2) – идет по пути электронного переноса с образованием устойчивых молекулярных комплексов (5,6), в которых роль донора выполняет азотистый гетероцикл. В случае бромдинитротииолен-1,1-диоксида (3) нуклеофильная атака приводит к гетеролитическому разрыву связи С–Br и синтезу соответствующих аммонийных 3-метил-4-нитро-1,1-диоксо-3-тиоленил-2-нитронатов (7,8). Иодсодержащий аналог (4) в реакционных условиях претерпевает процесс восстановления и превращается в 3-метил-2,4-динитро-3-тиолен-1,1-диоксид (9).



Молекулярные комплексы (5,6) представляют собой кристаллические вещества темно-бордового цвета, аммонийные тиоленилнитронаты (7,8) – оранжевые кристаллы, а динитротииолен-1,1-диоксид (9) желтое кристаллическое вещество. Строение полученных соединений (5-9) принято на основании спектральных данных, их состав подтвержден элементным анализом.

Таким образом, реакции 2-галоген-3-метил-2,4-динитро-3-тиолен-1,1-диоксидов с пиридином и его гомологами могут протекать по трем направлениям: электронного переноса, отщепления катиона галогена или восстановления. Предпочтительность маршрута трансформации определяется электроноакцепторными свойствами галогена и прочностью его связи с гетероциклом.

[1] Хлытин А.Л., Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М. и др. // ЖОрХ. 1997. Т. 33. Вып. 10. С. 1596-1597.

[2] Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М., Лапшина Л.В. и др. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 7. С. 1117-1118.

2-HALOGEN-3-METHYL-2,4-DINITRO-3-THIOLEN-1,1-DIOXIDES IN REACTIONS WITH NUCLEOPHILES

Lapshina L.V., Sheremet E.A., Sadikov K.D., Efremova I.E.

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

Reactions of 2-halogen-3-methyl-2,4-dinitro-3-thiolen-1,1-dioxides with pyridine and 2-picoline have been studied. It has been shown that depending on the nature of the halogen the transformation of halogen-dinitro-thiolen-dioxides can proceed in three routes: electron transfer, elimination of the halogen cation or reduction.