

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β -ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ α -НИТРОЭТЕНОВ С *o*-АМИНОФЕНИЛТИОЛОМ

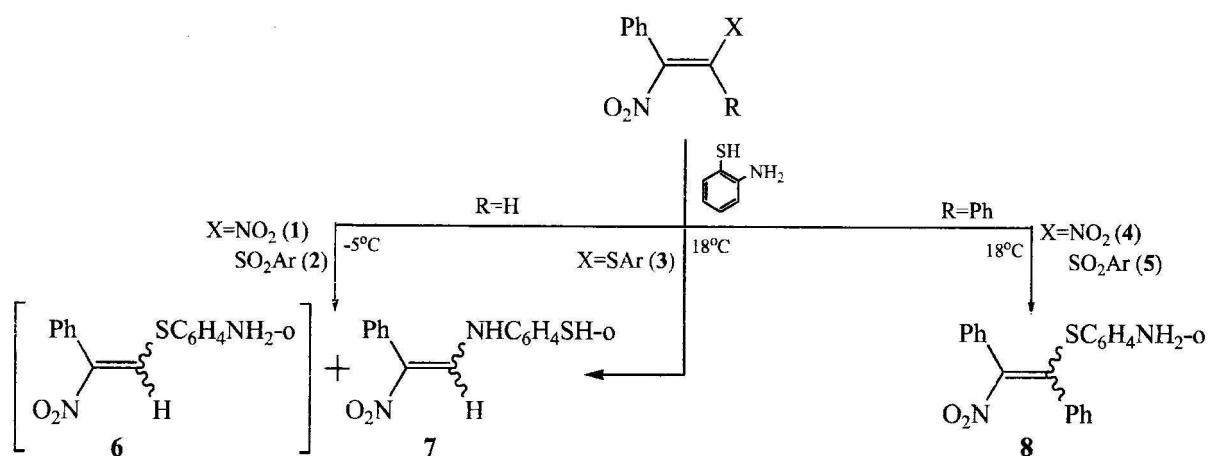
Крецер Т.Ю., Микова А.В., Липина Э.С.

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

Наличие нуклеофугных заместителей (галогена, тиольной, сульфонильной, нитро- или других групп) в β -положении к сопряженной нитрогруппе в функционализированных нитроэтенах обуславливает высокую активность этих соединений в реакциях с нуклеофилами и образование продуктов замещения, что открывает путь к синтезу различных β -замещенных нитроэтенатов [1, 2].

1,2-Динитро- и 1-нитро-2-тио(сульфонил)этенаты впервые были введены в реакции с представителем *N,S*-бинуклеофилов – *o*-аминофенилтиолом, чья молекула содержит два конкурирующих реакционных центра различной природы и соответственно может образовывать два ряда производных.

Взаимодействие изучаемых нитроэтенатов с указанным тиолом протекает по маршруту нуклеофильного винильного замещения, а направление реакции зависит от степени замещенности этеновой связи и от природы β -функциональной группы в исходном этене:



Взаимодействие наиболее активных динитро- и нитросульфонилацетиленов (1,2) с *o*-аминофенилтиолом первоначально привело к образованию смеси продуктов, которым на основании данных УФ спектров можно приписать строение *S*- и *N*-замещенных (6,7). При выдержке в растворе метанола при комнатной температуре соединение (6) переходит в продукт *N*-замещения (7). Этот же продукт (7) образуется из менее реакционноспособного нитроэтена (3) в результате более медленной реакции. При взаимодействии с указанным бинуклеофилом замещенные нитроэтенаты (4, 5) образуют только продукт *S*-замещения (8). Наименее реакционноспособный 1-нитро-2-тиоэтен в реакцию с указанным бинуклеофилом не вступал.

Согласно полученным результатам, *o*-аминофенилтиол вступает в реакции с замещенными нитроэтенами как более активный *S*-нуклеофил. Это можно объяснить тем, что вследствие пространственной близости функциональных групп этот реагент существует в виде «внутренней соли», вследствие чего нуклеофильная активность аминогруппы может быть значительно снижена. Образование *N*-замещенного нитроэтена (7), возможно, объясняется последующей изомеризацией первоначально образующегося соединения (6) в более термодинамически выгодную нитроэтиленовую структуру.

Строение полученных продуктов (7, 8) принято на основании данных УФ, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, состав подтвержден элементными анализами. Соединение (6) не выделено в индивидуальном виде, а зафиксировано спектрально.

Литература:

- [1] Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. Conjugated Nitro Compounds. London: J.Wiley, 1994, 256 p.
- [2] Кузьмина Н.В., Липина Э.С., Кропотова Т.Ю., Беркова Г.А., Павлова З.Ф. 1-Нитро-2-тио(сульфонил)алкены в реакциях с тиолами. *ЖОрХ*, 2001, 37, (9), 1327–1333.