

s-транс-ФИКСИРОВАННЫЕ 1,4-ДИНИТРОБУТАДИЕНЫ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА В РЕАКЦИЯХ С БИНУКЛЕОФИЛАМИ

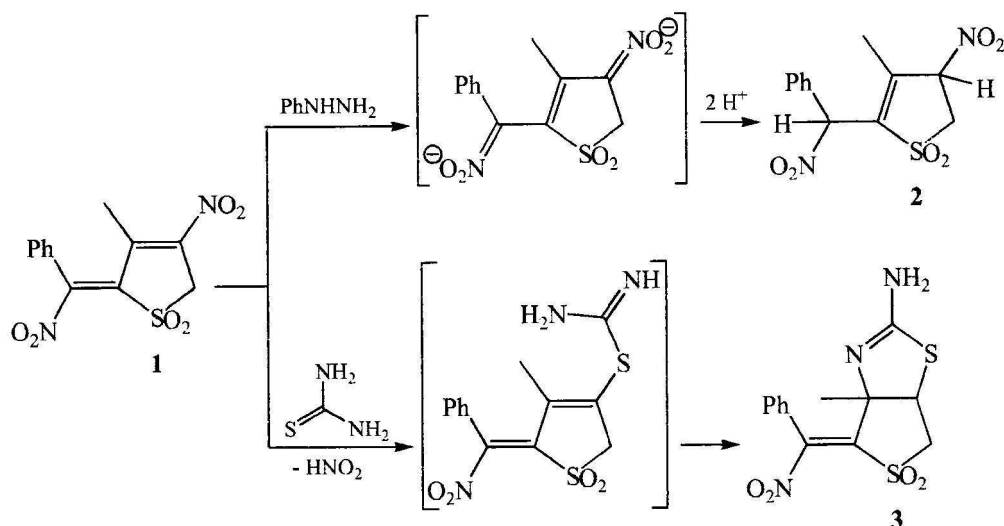
Петрова В.В., Лапина Л.В., Баклашева Н.В., Ефремова И.Е.

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

Сопряженные моно- и динитроалкадиены являются удобными реакционноспособными синтонами для создания новых типов линейных и циклических соединений, а также важными объектами для изучения вопросов проводимости электронных эффектов и их влияния на регио- и стереонаправленность реакций [1]. Оригинальный тип гетероциклических 1,4-динитродиеновых систем представляют синтезированные нами 3-метил-4-нитро-2-(1'-нитро-1'-арил)метилен-3-тиолен-1,1-диоксиды [2], отличающиеся от линейных алифатических аналогов *s*-транс-фиксированной конформацией, наличием дополнительной электроноакцепторной функции (группы SO₂) и общей стерической перегруженностью молекулы.

Ранее было показано, что взаимодействие динитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида с мононуклеофилами (С-, S- и N-) может протекать по двум конкурирующим направлениям: электронного переноса или нуклеофильного реагирования, которое может осуществляться по схеме S_NVin или Ad_N, при этом хемонаправленность превращений зависит от потенциала ионизации реагента [3, 4].

Изучение реакций 3-метил-4-нитро-2-(1'-нитро-1'-фенил)метилен-3-тиолен-1,1-диоксида (**1**) с представителями гомо- и гетеробинуклеофилов – фенилгидразином и тиомочевиной – подтвердило выявленные ранее закономерности. Показано, что при взаимодействии с легко окисляемым реагентом – фенилгидразином, осуществляемом при комнатной температуре в растворе этанола, трансформация динитросульфодиена (**1**) идет по пути электронного переноса с образованием в качестве продукта восстановления динитроаниона, выделяемого при протонировании в виде сопряженной кислоты – 4-нитро-2-(1'-нитро-1'-фенил)метил-2-тиолен-1,1-диоксида (**2**).



При взаимодействии динитросульфодиена (**1**) с более трудно окисляемым реагентом – тиомочевиной, проводимом в сопоставимых условиях, реализуется процесс S_NVin по эндоциклическому нитроэтенному фрагменту нитросульфоленового кольца, при этом процесс сопровождается дальнейшей гетероциклизацией с образованием 2-амино-4-(1'-нитро-1'-фенил)метил-7-метил-4,6,7,8-тетрагидро[3,4-d]тиазол-5,5-диоксида (**3**).

Строение полученных соединений (**2,3**) принято на основании данных ИК и ЯМР ¹H спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

[1] Лапина Э.С., Перекалин В.В. // *ЖОХ*, **1964**, Т. 34, (11), 3644.

[2] Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Бортников С.В., Литвинов И.А., Катаева О.Н. // *ЖОХ*, **2002**, 72, (12), 2035.

[3] Berestovitskaya V.M., Efremova I.E. // *ARKIVOC*, **2003**, (XIII), 52–58. <http://www.arkat-usa.org/>

[4] Ефремова И.Е., Бортников С.В., Берестовицкая В.М. // *ХТС*, **2002**, (10), 1464.