

4-014

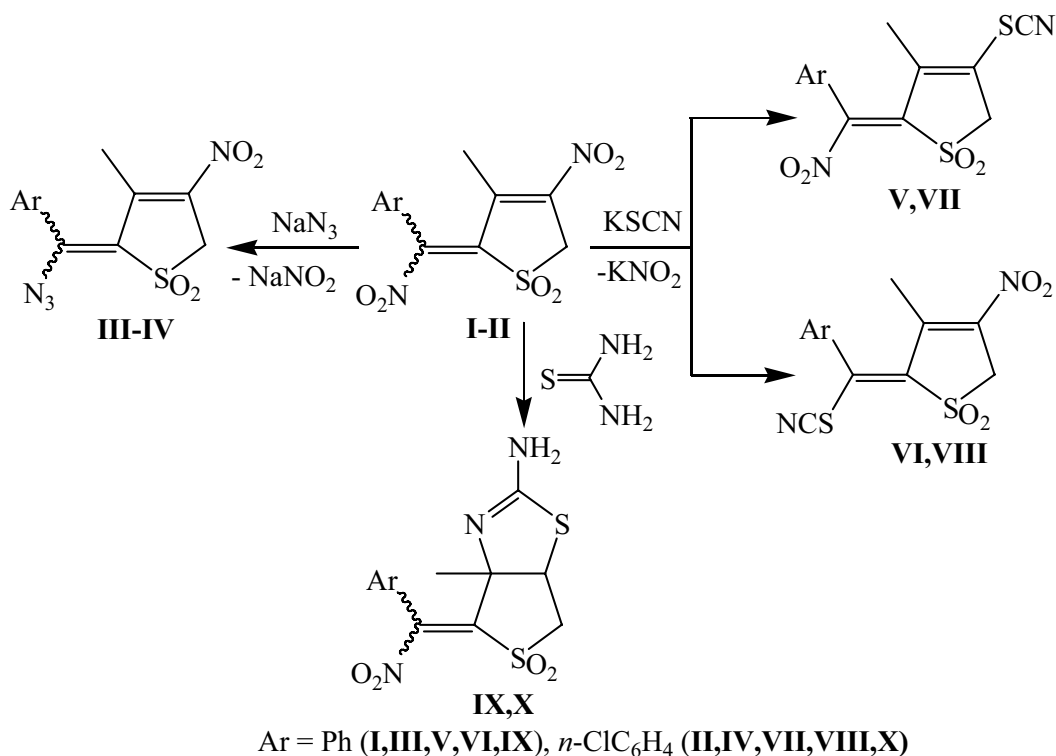
РЕАКЦИИ ДИНИТРОСУЛЬФОДИЕНОВ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА С *N*- И *S*-НУКЛЕОФИЛАМИ

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

Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48,
e-mail: kohRGPU@yandex.ru

Синтезированные нами гетероциклические динитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида (3-метил-4-нитро-2-(1'-нитро-1'-арил)метил-3-тиолен-1,1-диоксида) **I**, **II** являются высоко-электронодефицитными субстратами. Несимметричное строение их динитродиеновой системы расширяет диапазон вариантов конкурирующих направлений нуклеофильной атаки [1, 2] по сравнению с алифатическими 1,4-динитро-1,3-диенами.

Оказалось, что взаимодействие диенов **I**, **II** с азидом натрия протекает по пути S_NVin по экзо-циклическому нитроэтенному фрагменту и завершается синтезом азидонитросульфодиенов **III**, **IV**.



Роданид калия направляет реакцию с диенами **I**, **II** также по пути винильного замещения, при этом избирательность нуклеофильной атаки по экзо- или эндо-нитроэтенному фрагменту не соблюдается, вследствие чего образуются смеси структурных изомеров циантионитросульфодиенов **V**, **VI** и **VII**, **VIII** в соотношении ~ 3:2 (по данным ЯМР ¹H).

В реакции с тиомочевинной процесс S_NVin , по-видимому, начинается с атаки по эндо-циклическому нитроэтенному фрагменту диенов **I**, **II** и сопровождается дальнейшей гетероциклизацией с образованием конденсированных биядерных структур **IX**, **X**, сочетающих в молекуле кольца тиолен-1,1-диоксида и тиазола. Строение соединений **III-X** принято на основании данных ЯМР ¹H и ИК спектроскопии. В частности, в пользу структур **IX**, **X** свидетельствуют проявление в спектрах ЯМР ¹H этих соединений мультиплетных сигналов АВХ-системы метинового (5.35, 5.40 м.д., J_{AX} 6 Гц, J_{BX} 3 Гц) и метиленовых (3.80, 3.86 м.д., J_{AB} 15 Гц) протонов сульфолонового гетероцикла, а также наличие в колебательных спектрах полос сопряженной нитрогруппы (1540, 1330 см⁻¹).

[1] Efremova I.E., Berestovitskaya V.M. *Targets in Heterocyclic Systems*, **2003**, (7), 278.

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