

3-МЕТИЛ-4-НИТРО-3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИД В РЕАКЦИЯХ С ПРОИЗВОДНЫМИ ГИДРАЗИНА

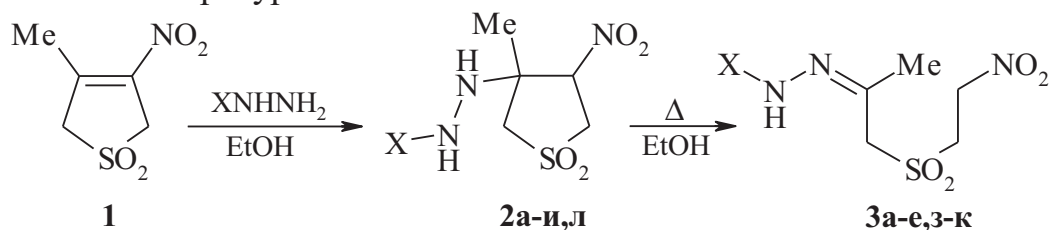
С. И. Грищенко, Л.В.Лапина, И.Е.Ефремова

Санкт-Петербург, РГПУ им. А.И. Герцена

Нитротиолендиоксиды являются активными веществами, используемыми для получения труднодоступных гетероциклических и диеновых производных. Важное место в химии нитротиолендиоксидов занимает взаимодействие с нуклеофилами.

Исследование реакций 3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида **1** с производными гидразина показало, что в зависимости от основности реагента и условий процесс может останавливаться на стадии образования аддуктов Михаэля или протекать глубже с раскрытием сульфоланового цикла.

Селективно с образованием продуктов присоединения **2б-и, л** протекало взаимодействие нитротиолендиоксида **1** с реагентами, характеризующимися меньшей основностью ($pK_a \text{ НВ}^+ \approx 2.68-4.42$), при комнатной температуре в течение 1-2 ч.



X = Ph **а**, *n*-O₂NC₆H₄ **б**, PhC(O) **в**, *o*-MeC₆H₄C(O) **г**, *o*-ClC₆H₄C(O) **д**, *n*-ClC₆H₄C(O) **е**, Pr **ж**, BocNH(CH₂)₂C(O) **з**, *o*-HO₂C₆H₄(CH₂)₂ C(O) **и**, *n*-HO₂C₆H₄CH₂C(O) **к**, 3-оксинафтоил-2 **л**

Более глубокая трансформация, приводящая к линейным сульфонам **3а,к**, наблюдалась при длительной выдержке (24 ч) или в реакции с более основным реагентом – фенилгидразином ($pK_a \text{ НВ}^+ 5.21$). В ряде случаев взаимодействие завершалось образованием смеси, содержащей аддукт Михаэля **2а-в,з** и продукт раскрытия цикла **3а-в,з**.

По-видимому, образование гидразонов (2-нитроэтилсульфонил)ацетона **3** является результатом последовательных превращений, включающих стадии нуклеофильного присоединения и последующего раскрытия сульфоланового цикла, что подтверждено превращением сульфоланов **2в-е** в соответствующие сульфоны **3в-е** при нагревании в спирте.

Строение всех синтезированных соединений принято на основании данных ЯМР (¹H, ¹³C) и ИК спектроскопии.