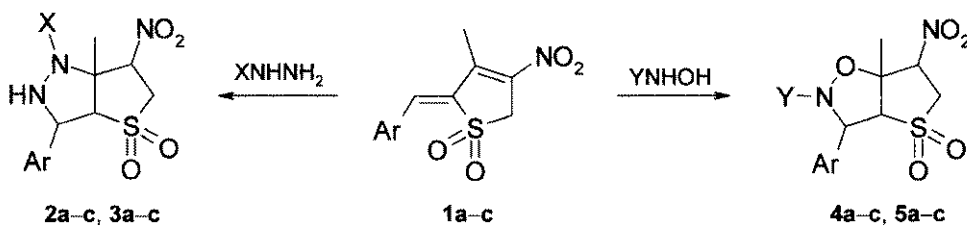


Новые пиразолидин- и изоксазолидинсодержащие бициклы с нитросульфолановым кольцом

Берестовицкая В.М., Серебрянникова А.В., Лапшина Л.В., Ефремова И.Е.

Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена
191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48
тел.: (812) 571-38-00, e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Высокая реакционная способность и богатые синтетические возможности тиолен- и тиолан-1,1-диоксидов активно используются для конструирования на их основе практически значимых веществ [1]. Особый интерес представляют полициклические конденсированные производные сульфолана, среди которых найдены разнообразные прекурсоры аналогов природных соединений [2, 3]. Удобными субстратами для построения полиядерных структур явились *s-trans*-фиксированные нитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида – 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды **1a–c**; на их основе ранее нами были получены трициклические структуры, включающие конденсированные кольца гидрированного хромана и сульфолана [4]. Взаимодействие соединений **1a–c** с бинуклеофилами ряда гидразина и гидроксилamina привело к синтезу ранее не известных биядерных структур. Оказалось, что в отличие от реакций с ароилгидразинами, завершающихся образованием продуктов 1,4-присоединения (20°C, этанол) [5], взаимодействие с гидразином и фенилгидразином в аналогичных условиях протекает глубже и приводит к оригинальным бициклическим структурам, включающим конденсированные пиразолидиновое и сульфолановое кольца, – 3-арил-6а-метил-6-нитрогексагидротиено[2,3-*d*]пиразол-4,4-диоксидам **2a–c**, **3a–c** (выходы до 64%).



Ar = Ph (**1a**); X = H (**2a**), Ph (**3a**); Y = H (**4a**), Me (**5a**);
Ar = 4-MeC₆H₄ (**1b**); X = H (**2b**), Ph (**3b**); Y = H (**4b**), Me (**5b**);
Ar = 4-ClC₆H₄ (**1c**); X = H (**2c**), Ph (**3c**); Y = H (**4c**), Me (**5c**)

Формирование бициклов **2a–c**, **3a–c**, по-видимому, является результатом двух последовательных актов: присоединения бинуклеофилов по 1,4-положению нитродиеновой системы соединений **1a–c** и последующей внутримолекулярной гетероциклизации за счет атаки второй нуклеофильной группы по Δ^2 -кратной связи промежуточного аддукта. Очевидно, аналогичный маршрут реализуется и в реакциях нитросульфодиенов **1a–c** с гидроксиламином и его метилзамещенным аналогом. В результате образуются бициклические структуры с конденсированными сульфолановым и изоксазолидиновым гетероциклами **4a–c**, **5a–c** (выходы до 77%).

Строение соединений **2a–c–5a–c** принято на основании данных ЯМР (¹H, ¹³C{¹H}, ¹H-¹³C HMQC, ¹H-¹³C HMBSC), ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

Литература

1. Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М., *Функционализированные производные нитротиолен-1,1-диоксида*, СПб: изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2004, 106 с.
2. Wong S.S.Y., Brant M.G., Baig C., *et al.*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013** 9 1419.
3. Толстиков Г.А., Шульц Э.Э., Вафина Г.Ф., Спирихин Л.В., *ЖОрХ* **1992** 28 190.
4. Берестовицкая В.М., Селиванова М.В., Вакуленко М.И. и др., *ЖОрХ* **2009** 45 1818.
5. Лапшина Л.В., Серебрянникова А.В., Ефремова И.Е. и др., *ЖОХ* **2014** 84 1293.