

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ НИТРОСУЛЬФОДИЕНОВ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА

А.В. Кравченко, А.Е. Рябинин

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

aleksejj-kravchenko25@rambler.ru

s-Транс-фиксированные моонитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида – 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды (БНТД) **2-5** активно взаимодействуют с нуклеофильными реагентами по пути 1,4-присоединения с образованием аддуктов Михаэля (реакции с СН-кислотами, ароилгидразинами) [1], или по пути гетероциклизации с образованием конденсированных полициклических производных нитросульфолана (реакции с енолизирующимися СН-кислотами, гидразином, гидроксиламином и их замещенными) [2, 3].

Настоящее исследование посвящено разработке способа получения новых представителей этого ряда диенов и исследованию их химического поведения в реакциях с *N,N*- и *N,O*-бинуклеофилами ряда гидразина и гидроксиламина.

Синтез БНТД **2-4** с выходами 80-90% осуществлен по схеме реакции Кневенанеля путем конденсации 3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида **1** с ароматическими альдегидами (анисовый, терефталевый, никотиновый), проводимой в течение 3.5 ч при 18°C, в растворе абс. метанола в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты и β-аланина (схема 1). Посредством ацетальной защиты карбонильной группы соединения **3** получали диен **5**.

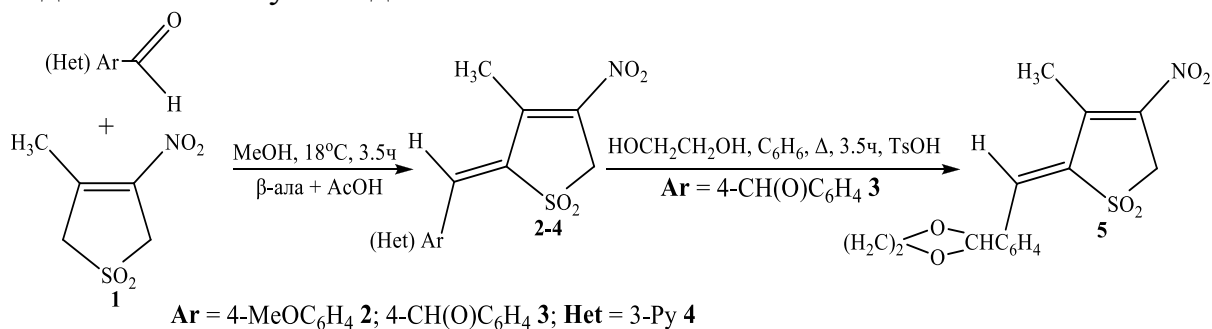


Схема 1

Исследование взаимодействия с гидразином, гидроксиламином и их замещенными показало высокую активность диенов **2, 4, 5**, при этом результат превращений зависел от основности реагентов и электрофильных свойств исходных диенов (схема 2). Все взаимодействия осуществлялись при комнатной температуре в растворах этанола или ДМСО в течение 24 ч.

В реакциях с низкоосновным нуклеофилом – гидразидом бензойной кислоты – трансформация диенов **4, 5** осуществлялась по пути 1,4-присоединения с образованием *аза*-аддуктов **6, 7** (87-90%). БНТД **2**, содержащий электронодонорный заместитель (*n*-CH₃OC₆H₄), с данным нуклеофилом не взаимодействовал.

Реакции диенов **2, 4, 5** с более основными реагентами – семикарбазидом, фенилгидразином, гидразин гидратом, гидроксиламином – протекали по схеме тандемного процесса, включающего начальную стадию нуклеофильного присоединения реагента по 1,4-положениям диенов с образованием *аза*-аддуктов и их последующую гетероциклизацию, с образованием бициклических конденсированных структур – сульфоланопиразолидинов **8-15** (31-87%) и сульфоланоизоксазолидинов **16-18** (20-54%). Отметим, что увеличение активности реагентов способствовало синтезу бициклов **10, 13, 16** даже на основе наименее активного диена **2**.

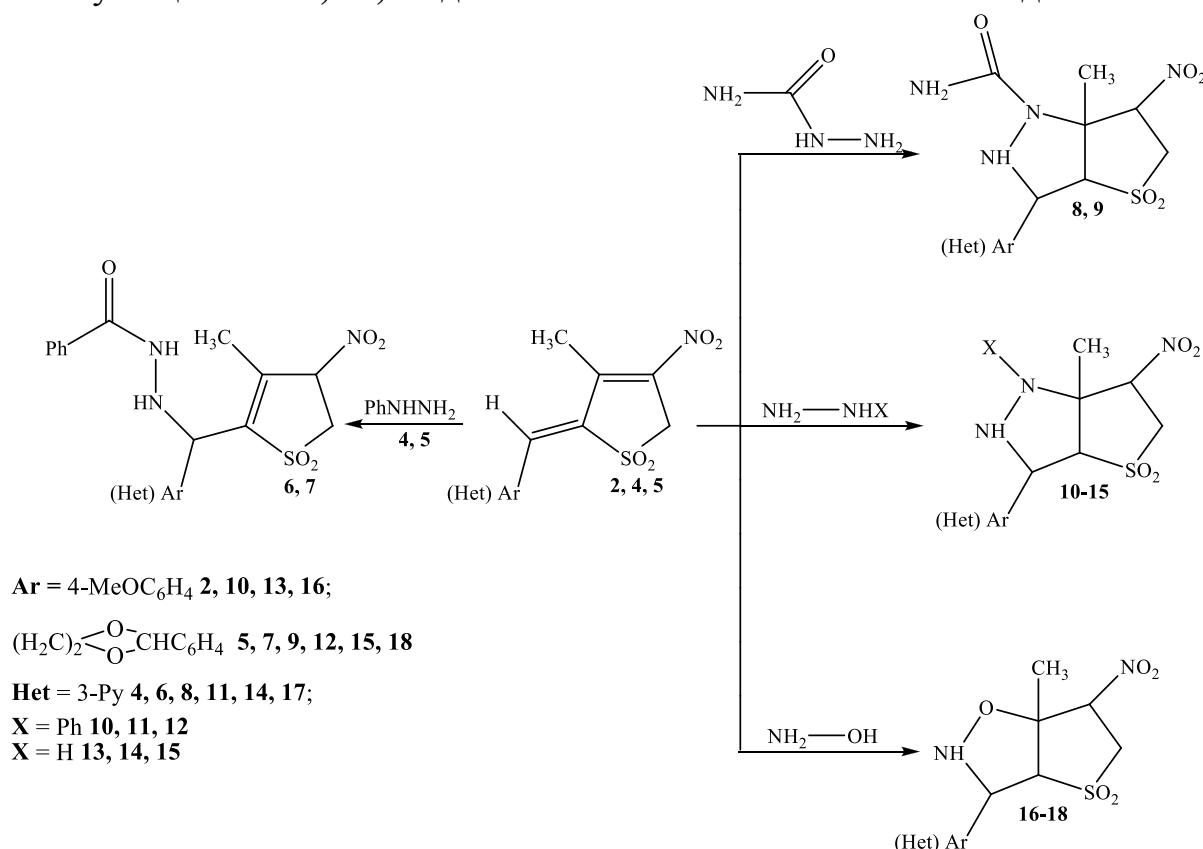


Схема 2

Строение всех синтезированных соединений **2-18** принято на основании данных ЯМР (¹H, ¹³C{¹H}, ¹H-¹³C НМҚС, ¹H-¹³C НМВС), ИК спектроскопии, их состав подтвержден элементным анализом.

Список литературы

1. Берестовицкая В.М., Селиванова М.В., Вакуленко М.И., Ефремова И.Е., Беркова Г.А. 2-Бензилиден-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксид в реакциях с СН-кислотами // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 12. С. 1818-1821.
2. Berestovitskaya V.M., Efremova I.E., Lapshina L.V., Serebryannikova A.V., Gurzhiy V.V., Abzianidze V.V. // Mendeleev Comm. 2015. Vol. 25. N 3. P. 191-192.
3. Серебрянникова А.В. Нитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида в реакциях с гидразином, гидроксиламином и их производными. Синтез новых биядерных структур // Дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2018. 159 с.