

НИТРОСУЛЬФОДИЕНЫ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА В РЕАКЦИЯХ С *N,N*- и *N,O*-БИНУКЛЕОФИЛАМИ

А.Е. Рябинин,* И.Е. Ефремова

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48.

*kohrgpu@yandex.ru

Реакции 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов с *NN*-, *NO*-бинуклеофилами ряда гидразина и гидроксиламина направлены на разработку методов синтеза оригинальных гетероциклических соединений, содержащих наряду с сульфолановым кольцом цикла пирролидина и изоксазолидина.

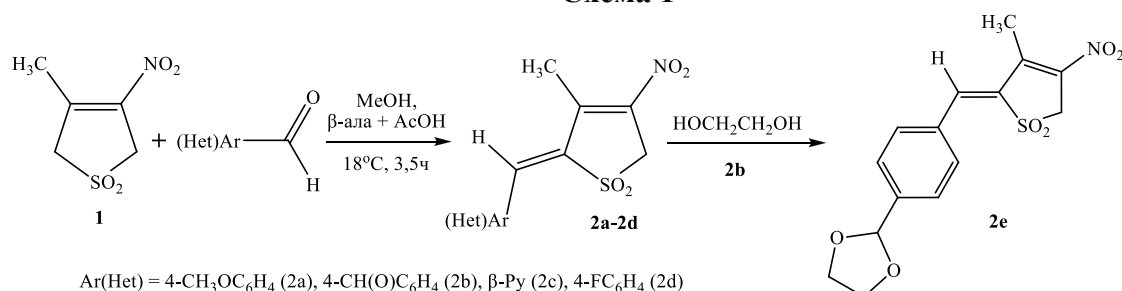
Ключевые слова: нитросульфолан, моонитросульфодиены, аддукт Михаэля, аннелированные бициклы

s-Транс-фиксированные моонитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида — 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды (БНТД) **2a-2d** являются перспективными электрофильными субстратами, активно взаимодействующими с нуклеофильными реагентами по пути 1,4-присоединения с образованием аддуктов Михаэля (реакции с СН-кислотами, ароилгидразинами) [1,2], или по пути гетероциклизации с образованием конденсированных полициклических производных нитросульфолана (реакции с енолизирующимися СН-кислотами, гидразином, гидроксиламином и их замещенными) [3-5]. Отметим, что сульфолансодержащие полициклы, среди которых найдены биологически активные вещества [6,7], представляют практический интерес.

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

В отличие от описанных ранее малоэффективных способов синтеза БНТД [1], предложенная нами методика позволяет получать ранее известные диены и новые представители ряда БНТД **2a-2d** с выходами 80-90% (схема 1). Конденсация 3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида **1** с ароматическими альдегидами осуществлялась в растворе абсолютного метанола в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты и β-аланина в течение 3,5 ч при 18°C (схема 1). Диен **2e** получали посредством ацетальной защиты карбонильной группы соединения **3** этиленгликолем.

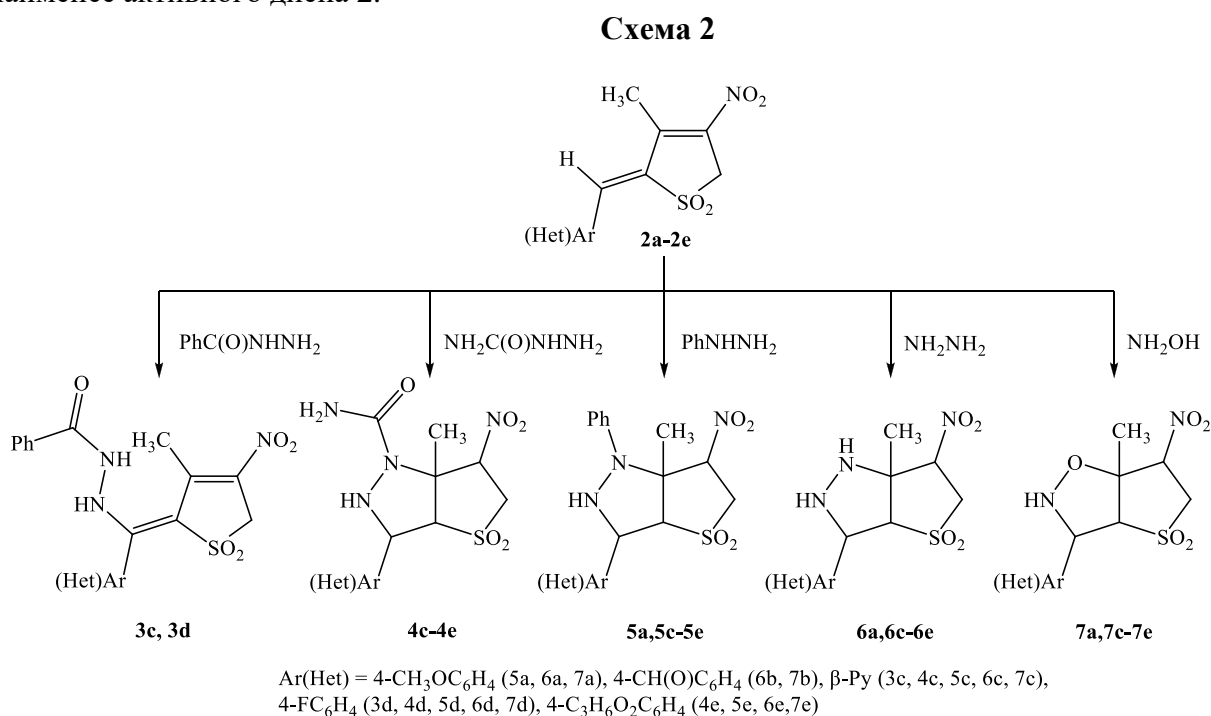
Схема 1



В реакциях с гидразином, гидроксиламином и их замещенными диены **2a,2c-2e** проявили высокую активность, при этом результат превращений зависел от основности реагентов и электрофильных свойств исходных субстратов.

В случае низкоосновного нуклеофила – гидразида бензойной кислоты – трансформация диенов **2c-2d** осуществлялась по пути 1,4-присоединения с образованием *aza*-аддуктов **3c,3d** (схема 2). БНТД **2a**, содержащий электронодонорный заместитель (*n*-C₆H₄OC₆H₄), с данным нуклеофилом не взаимодействовал.

Реакции диенов **2a,2c-2e** с более основными реагентами – семикарбазидом, фенолгидразином, гидразин гидратом, гидроксиламином – протекали по схеме тандемного процесса, включающего начальную стадию нуклеофильного присоединения реагента по 1,4-положениям диенов с образованием *aza*-аддуктов и их последующую гетероциклизацию, с образованием бициклических конденсированных структур – сульфоланопиразолидинов **4-6** и сульфоланоизоксазолидинов **7**, выделяемых в виде индивидуальных диастереомеров с синтетически значимыми выходами (схема 2). Отметим, что увеличение активности реагентов способствовало синтезу бициклов **5-7** даже на основе наименее активного диена **2**.



Строение всех синтезированных соединений **2-7** принято на основании данных ЯМР (¹H, ¹³C{¹H}, ¹H-¹³C НМРС, ¹H-¹³C НМВС), ИК спектроскопии, их состав подтвержден элементным анализом.

В целом, синтезированные нами новые представители ряда -2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды оказались эффективными субстратами, на основе которых получены новые конденсированные бициклические производные нитросульфолана, содержащие кольца пиразолидина или изоксазолидина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берестовицкая В. М., Селиванова М. В., Вакуленко М. И., Ефремова И. Е., Беркова Г. А., *Журн. орган. химии*, **2009**, *45*, 1818-1821.
2. Серебрянникова А. В., Лапшина Л. В., Ефремова И. Е., Гуржий В. В., Рябинин А. Е. *Журн. общ. химии*, **2018**, *88*, 1291-1296.
3. Berestovitskaya V. M., Efremova I. E., Lapshina L. V., Serebryannikova A. V., Gurzhiy V. V., Abzianidze V. V., *Mend. Comm.* **2015**, *25*, 191-192.
4. Ефремова И. Е., Серебрянникова А. В., Лапшина Л. В., Гуржий В. В., Берестовицкая В. М., *Журн. общ. химии*, **2016**, *86*, 481-488.

5. Берестовицкая В. М., Ефремова И. Е., Серебрянникова А. В., Лапшина Л. В., Гуржий В. В., *Химия гетероцикл. соединений*, **2018**, 54, 76-82.
6. Patil S. T., *Nature Medicine*, **2007**, 13, 1102-1107.
7. Brant M. G., *Organic Letters*, **2012**, 14, 5876-5879.

THIOLENE-1,1-DIOXIDE SERIES NITROSULPHODIENES IN REACTIONS WITH N,N- AND N,O-BINUCLEOPHILES.

A.E. Ryabinin,* I.E. Efremova

Herzen State Pedagogical University of Russia
*kohrgpu@yandex.ru

Reactions of 2-benzylidene-3-methyl-4-nitro-3-thiole-1,1-dioxides with N,N- and N,O-binucleophiles of hydrazine and hydroxylamine series are aimed at development of methods of synthesis of original heterocyclic compounds containing pyrazolidine and isoxazolidine cycles along with sulfolane ring.

Key words: *nitrosulpholane, mononitrosulphodienes, Michael adduct, annulated bicycles*