

## 2-БЕНЗИЛИДЕН-3-МЕТИЛ-4-НИТРО-3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДЫ В РЕАКЦИЯХ С ДИМЕДОНОМ И ДИГИДРОРЕЗОЦИНОМ

*И.З. Агаризаева, И.И. Савельев, И.Е. Ефремова*

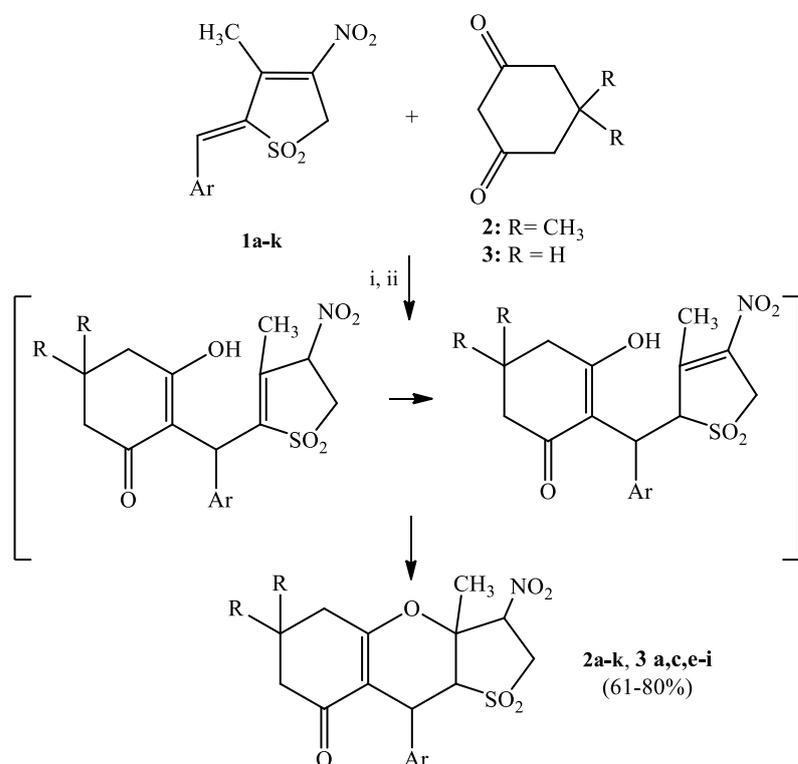
*РГПУ им. А.И. Герцена*

*kohrgpu@yandex.ru*

Оригинальные сульфолансодержащие полициклы с аннелированными кольцами пиразолидина, пиразолина успешно синтезированы сотрудниками кафедры органической химии РГПУ им. А.И. Герцена на основе взаимодействия *s-транс*-фиксированных нитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида – 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов (БНТД) с бинуклеофилами [1].

Целью настоящей работы является конструирование полициклических производных сульфолана, содержащих хромановые ядра, поскольку данные гетероциклы составляют основу флавоноидов и проявляют антиоксидантную, противовоспалительную, противоопухолевую и антивирусную активности [2].

Первые попытки синтеза тетрагидрохромансодержащих систем **2a** и **3a** в реакциях БНТД **1a** с димедоном и дигидрорезорцином, осуществляемых в бензоле при использовании в качестве катализатора ТЭА (40°C) показали положительные результаты [3].



Ar: Ph (**1a, 2a, 3a**); 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1b, 2b**); 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1c, 2c, 3c**); 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1d, 2d**);  
 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1e, 2e, 3e**); 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1f, 2f, 3f**); 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**1g, 2g, 3g**);  
 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**1h, 2h, 3h**); 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1i, 2i, 3i**); 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1k, 2k**)

**i:** EtOH, Et<sub>3</sub>N, 40 °C, 2h - условия взаимодействия с димедоном

**ii:** MeOH, Et<sub>3</sub>N, 40 °C, 2h - условия взаимодействия с дигидрорезорцином

С целью развития этого перспективного направления нами продолжено исследование взаимодействия димедона и дигидрорезорцина с широким рядом 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов **1a-e**, отличающихся пространственным и электронным строением ароматического заместителя.

Реакции с димедоном осуществляли при температуре 40 °С в этаноле в течение 2 ч в присутствии триэтиламина. Взаимодействие с дигидрорезорцином аналогично проводилось в метаноле при избытке СН кислоты (1:3). Подобранные условия привели к синтезу целевых полициклических структур – 4,5H-2a,6,6-триметил-2-нитро-7-оксо-3-арил-1,1-диоксидотиолано[b]хроманов **2a-k** и 4,6H-2a-метил-2-нитро-7-оксо-3-арил-1,1-диоксидотиолано[b]хроманов **3a,c,e-i** с синтетически значимыми выходами до 80%.

Логично предположить, что первая стадия процесса идет через акт нуклеофильного присоединения, осуществляемый в классических условиях реакции Михаэля под воздействием основания. Последующее превращение сопровождается изомеризацией кратной связи сульфенового кольца в β-положение и нуклеофильной атакой енольного гидроксила по С<sup>3</sup>-атому нитроэтенного фрагмента гетероцикла, приводящему к синтезу производных хромана [3].

Анализ выходов трициклов **2i,e** и **3i,e** показал, что более эффективно (77-80%) взаимодействие протекает в реакциях диенов **1i,e** ароматическая система которых содержит электроноакцепторные заместители, способствующие разобщению сопряжения нитродиеновой системы и бензольного кольца.

Полученные конденсированные полициклы **2a-k** и **3a,c,e-i** выделены в виде одного диастереомера. Они представляют собой высокоплавкие бесцветные кристаллические вещества, строение которых принято на основании спектральных данных (ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), двумерных и гетерокорреляционных исследований (COSY, HMQC, HMBC).

#### Список литературы

1. Ефремова И.Е., Лапшина Л.В., Байчурин Р.И., Серебрянникова А.В., Савельев И.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 8. С. 1153-1172.
2. Terao J., Mukai R. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 2014. Vol. 559. P. 12-16.
3. Берестовицкая В.М., Селиванова М.В., Вакуленко М.И., Ефремова И.Е., Беркова Г.А. // ЖОХ. 2009. Т. 45. Вып. 12. С. 1818-1821.