

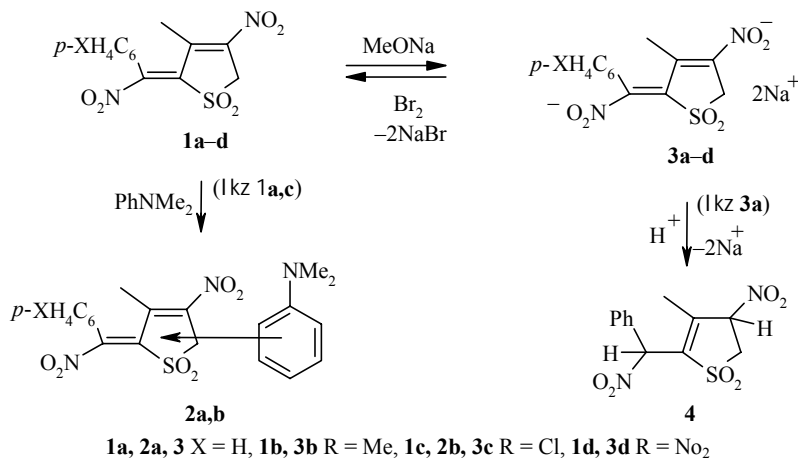
ДИНИТРОСУЛЬФОДИЕНЫ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

Ключевые слова: 1,4-динитро-1,3-диены, тиолен-1,1-диоксиды, электронный перенос.

Сопряженные алифатические 1,4-динитродиеновые структуры являются активными окислителями и в присутствии 2 экв. донора электронов (Na/Hg, $C_{10}H_8^{2-}2K^+$, KI) превращаются в стабильные динитроанионы [1, 2]. Специфика строения динитродиенов ряда тиолен-1,1-диоксида [3, 4] типа **1a–d**, заключающаяся в том, что их диеновая система построена из эндо- и экзоциклических сопряженных кратных связей пятичленного гетероцикла и в молекуле имеется дополнительный электроноакцепторный заместитель – группа SO_2 , влияет на особенности реакций с донорами электронов.

В отличие от аналогов с открытой цепью, динитросульфодиены **1a,c** реагируют по пути электронного переноса и с таким представителем донорных реагентов как N,N-диметиланилин. Эти реакции осуществляются при комнатной температуре в спиртовом растворе и приводят к образованию устойчивых кристаллических молекулярных комплексов **2a,b**, в которых роль донорного компонента выполняет N,N-диметиланилин, а акцепторного – электронодефицитная структура гетероциклического динитросульфодиена. О комплексном характере соединений **4a,b** свидетельствует наличие в их электронных спектрах полосы переноса заряда при $\lambda_{max} \sim 450$ нм (ϵ 2000–4000), близкой по положению таковой (λ_{max} 443 нм, $\epsilon \sim 33000$) в молекулярных комплексах, образованных 3-метил-2,4-динитротифендиоксидом и пиридином [5, 6]. Бинарный состав комплексов **2a,b** подтверждается также данными спектров ЯМР 1H и элементного анализа.

В присутствии MeONa динитросульфодиены **1a–d**, как и линейные аналоги [1, 2], превращаются в динатриевые соли **3a–d**, устойчивые в растворах и нестабильные в кристаллическом состоянии. Образование солей **3a–d** подтверждено данными электронных спектров, снятых в 0.1 н. растворе NaOH, в которых сопряженным динитроанионам отвечают полосы при λ^1 310–320 (ϵ 6000–16000) и λ^2 360 нм (ϵ 2500–8600).



Для препаративного доказательства структуры соли **3a–d** были введены в реакции окисления и протонирования в условиях, ранее описанных для сопряженных динитронатов [2, 7]. Так, действие брома на раствор нитроната **3a** в абсолютном MeOH при комнатной температуре приводит к образованию динитросульфодиена **1a**, а при подкислении раствора соли **3a** AcOH или HCl выделяется 3-метил-4-нитро-2-(α -нитробензил)-2-тиолен-1,1-диоксид (**4**).

Исходные 3-метил-4-нитро-2-(1-нитро-1-арилметил)-3-тиолен-1,1-диоксиды **1a–d** синтезировали по методике [4].

3-Метил-4-нитро-2-(α -нитробензил)-2-тиолен-1,1-диоксид (4). Т. пл. 189–191 °С (MeOH). Масс-спектр, m/z 312 $[M]^+$. Спектр ЯМР 1H (CD_3CN), δ , м. д. (J , Гц): 2.00 (3H, с, CH_3); 3.92–4.30 (2H, м, $^2J_{AB} = 15$, CH_2); 5.30 (1H, с, CH); 5.63 (1H, м, $^3J_{AX} = 6$, $^3J_{BX} = 2$, $C_{(4)}HNO_2$); 7.52, 7.91 (5H, м, CH аром.). ИК спектр (нуйол), λ , cm^{-1} : 1620 (C=C, Ar); 1570, 1350 (NO_2), 1350, 1140 (SO_2). Найдено, %: C 46.28, 46.31; H 3.49, 3.50; N 9.24, 9.28. $C_{12}H_{12}N_2O_6S$. Вычислено, %: C 46.15; H 3.85; N 8.97. M 312.

Молекулярный комплекс 3-метил-4-нитро-2-(α -нитробензилиден)-3-тиолен-1,1-диоксида с N,N-диметиланилином (3a). Т. пл. 299–300 °С (с разл.). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.90 (3H, с, CH_3); 3.00 (6H, с, $N(CH_3)_2$); 4.50 (2H, с, CH_2); 6.60, 6.80, 7.40, 7.55, 7.68, 7.75 (10H, м, CH аром.). Найдено, %: C 55.58, 55.57; H 4.74, 4.78; N 9.92, 9.66. $C_{20}H_{21}N_3O_6S$. Вычислено, %: C 55.68; H 4.87; N 9.74.

Молекулярный комплекс 3-метил-4-нитро-2-[α -нитро-1-(*n*-хлорфенил)метил]-3-тиолен-1,1-диоксида с N,N-диметиланилином (3b). Т. пл. 297–299 °С (с разл.). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.95 (3H, с, CH_3); 3.00 (6H, с, $N(CH_3)_2$); 4.55 (2H, с, CH_2); 6.65, 6.80, 7.45, 7.50, 7.70, 7.80 (9H, м, CH аром.). Найдено, %: N 9.00, 9.02. $C_{20}H_{20}ClN_3O_6S$. Вычислено, %: N 9.02.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. S. Lipina, V. V. Perekalin, *Acta Phys. Chem.*, **19**, 125 (1973).
2. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, *ЖОХ*, **34**, 3644 (1965).
3. И. Е. Ефремова, С. В. Бортников, В. М. Берестовицкая, *ЖОХ*, **71**, 1047 (2001).
4. В. М. Берестовицкая, И. Е. Ефремова, С. В. Бортников, И. А. Литвинов, О. Н. Катаева, *ЖОХ*, **72**, 2035 (2002).
5. В. М. Берестовицкая, И. Е. Ефремова, А. Л. Хлытин, Г. А. Беркова, В. П. Поздняков, Д. А. Гамазин, *ЖОРХ*, **32**, 152 (1996).
6. И. Е. Ефремова, Л. В. Лапшина, В. М. Берестовицкая, *Изв. РГПУ, Естественные и точные науки*, № 2 (4), 104 (2002).
7. В. М. Берестовицкая, М. В. Титова, В. В. Перекалин, *ЖОРХ*, **18**, 1783 (1982).

И. Е. Ефремова, С. В. Бортников, В. М. Берестовицкая

Российский государственный
педагогический университет
им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург 191186
e-mail: chemis@herzen.spb.ru

Поступило в редакцию 07.05.2003

ХГС. – 2003. – № 8. – С. 1267