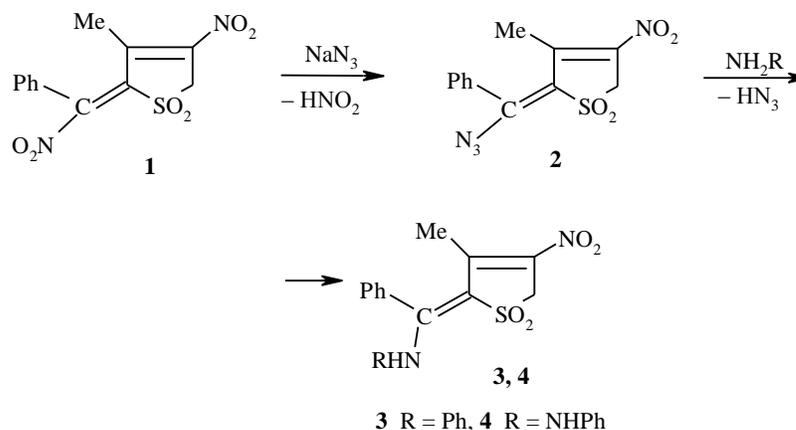


МЕТОД СИНТЕЗА АЗИДО- И АМИНОНИТРОСУЛЬФОДИЕНОВ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА

Ключевые слова: азидная группа, гетероциклы, нитрогруппа, нитротиолендиоксиды, аминирование.

Динитротиолен-1,1-диоксиды [1], содержащие *s-trans*-фиксированную 1,4-динитро-1,3-диеновую систему, представляют интерес как ключевые синтоны для получения функционально замещенных нитросульфодиенов гетероциклического ряда. Известно, что динитродиены способны взаимодействовать с нуклеофилами по пути электронного переноса, а также реакций Ad_N или S_NVin [2, 3].



Нами показано, что реакция динитросульфодиена **1** с азидом натрия в уксусной кислоте при комнатной температуре протекает хемо-, регио- и стереоселективно и приводит к образованию продукта нуклеофильного винильного замещения экзоциклической нитрогруппы – *Z,E* – 2-(1-азидо-1-фенил)метил-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида (**2**) с выходом более 50%. Взаимодействие соединения **2** с анилином и фенилгидразином протекает по аналогичному маршруту S_NVin и приводит к нитроенаминам **3, 4**.

Отметим, что непосредственно из динитротиолен-1,1-диоксида **1** получить вещества **3, 4** не удастся, что связано, по-видимому, с его высокой окислительной способностью и повышенной склонностью к окислению аминов.

Азидо- и аминонитросульфодиены **2–4** представляют собой устойчивые кристаллические вещества, неокрашенные в кристаллическом состоянии, но в полярных растворителях приобретающие желтую окраску. Структура соединений **2–4** принята на основании анализа их спектральных данных в сопоставлении с таковыми для вещества **1** [1] и модельного аналога – 4-анилино-1-нитро-2,3-дифенил-1,3-бутадиена-1,3 [4].

Гетероциклические нитроенамины **3, 4** представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества [5, 6].

ИК спектры записаны на спектрофотометре Specord IR-75 в $CHCl_3$, спектры ЯМР 1H – на спектрометре Bruker AC-200 (200 МГц), внутренний стандарт – ГМДС, растворитель $CDCl_3$.

2-(1-Азидо-1-фенил)метил-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксид (2). Выход 51%, т. пл. 162–165 °С (с разл., из уксусной кислоты). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1635 (C=C); 1520, 1330 (NO_2); 1330, 1130 (SO_2); 2130 (N_3). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.02 (3H, с, CH_3); 4.52 (2H, с, CH_2); 7.40–8.05 (5H, м, Ph). Найдено, %: С 47.14, 47.14; Н 3.51, 3.54; N 18.35, 18.30. $C_{12}H_{10}N_4O_4S$. Вычислено, %: С 47.06; Н 3.27; N 18.30.

2-(1-Анилино-1-фенил)метил-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксид (3). Выход 25%, т. пл. 157–158 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C); 1550, 1320 (NO_2); 1320, 1140 (SO_2); 3330 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.90 (3H, с, CH_3); 4.75 (2H, с, CH_2); 6.90, 7.20, 7.93, 7.80, 8.15 (11H, м, Ph, NH). Найдено, %: С 60.80, 60.78; Н 4.67, 4.65; N 7.99, 8.02. $C_{18}H_{16}N_2O_4S$. Вычислено, %: С 60.67; Н 4.49; N 7.87.

3-Метил-4-нитро-2-(1-фенил-1-фенилгидразино)метил-3-тиолен-1,1-диоксид (4). Выход 24%, т. пл. 110–111 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (C=C); 1555, 1320 (NO_2); 1320, 1140 (SO_2); 3330 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.00 (3H, с, CH_3); 4.48 (2H, с, CH_2); 6.80, 7.00, 7.25, 7.48, 7.70, 8.00 (12H, м, Ph, NH). Найдено, %: С 58.20, 58.24; Н 4.51, 4.54; N 11.35,

11.30. C₁₈H₁₇N₃O₄S. Вычислено, %: С 58.22; Н 4.58; N 11.32.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Е. Ефремова, С. В. Бортников, В. М. Берестовицкая, *ЖОХ*, **71**, 1047 (2001).
2. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, *Acta Phys. Chem*, **19**, 125 (1973).
3. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, *ЖОХ*, **34**, 3644 (1964).
4. Э. С. Липина, З. Ф. Павлова, Т. Я. Паперно, *ЖОрХ*, **6**, 1123 (1970).
5. М. М. Маслова, Н. Б. Марченко, Р. Г. Глушков, *Хим.-фарм. журн.*, № 4, 41 (1993).
6. E. N. Gate, M. A. Meek, C. H. Schwalbe, M. F. G. Stevens, M. D. Threadgill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, 251 (1985).

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

*Российский государственный педагогический
университет, Санкт-Петербург 191186*

Поступило в редакцию 14.08.2002

e-mail: chemis@ Herzen.spb.ru

ХГС. – 2002. – № 10. – С. 1464
