

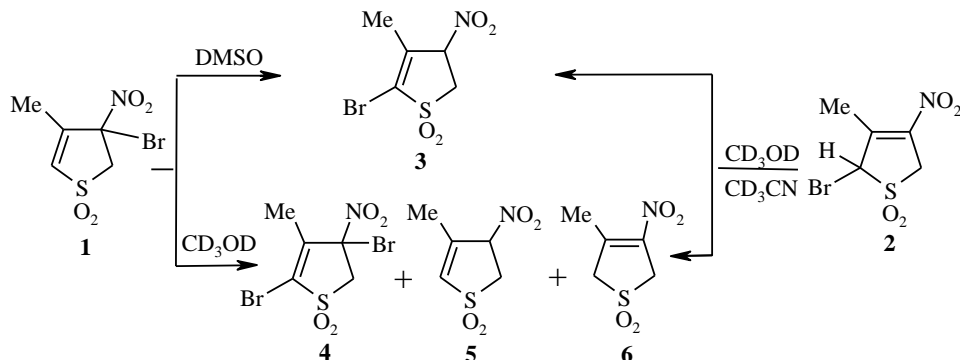
ГАЛОГЕНО- И ПРОТОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЯДУ
БРОМНИТРОТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДОВ

Ключевые слова: галогеннитротиолендиоксиды, прототропия, галогенотропия, гетероциклы, нитрогруппа, сульфонильная группа.

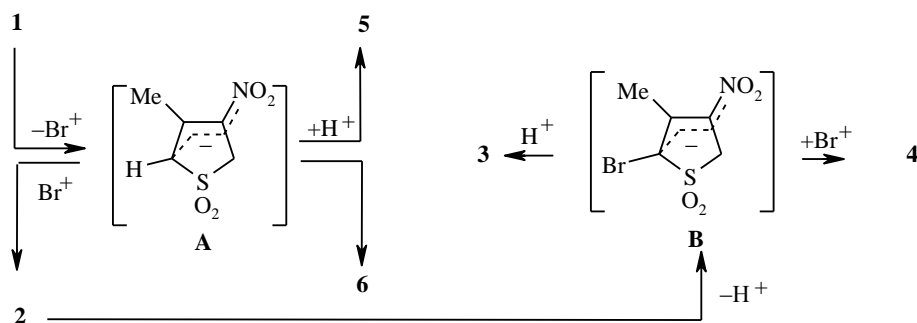
Ранее на примере 4-нитро-2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов было показано, что введение нитрогруппы в гетероцикл существенно активирует процесс прототропной аллил-винильной изомеризации, протекающей в мягких условиях – под воздействием полярных растворителей при комнатной температуре [1, 2].

Еще более лабильными соединениями оказались бромнитротиолен-1,1-диоксиды **1**, **2**, полученные нами в результате бромирования 3-метил-1,1-диоксо-2-тиоленил-4-нитратов натрия [3].

Оказалось, что при растворении соединения **1** в ДМСО- d_6 происходит необратимое перемещение брома с образованием структурного изомера – 2-бром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксида **3**. В растворе в метаноле- d_4 соединение **1** подвергается диспропорционированию с образованием смеси продуктов – 2,4-дибром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксида **4** и изомерных нитротиолен-1,1-диоксидов **5** и **6**.



В случае 2-бром-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида **2** изомеризация в форму **3** и превращение в соединения **4–6** протекают в метанольном или ацетонитрильном растворе, а также в отсутствие растворителя при ком-натной температуре, при этом доминирующей является реакция диспро-порционирования. Изучаемые процессы контролировали методом спек-троскопии ЯМР 1H . Вещества **3**, **4** были выделены препаративно. После-довательность наблюдаемых превращений можно представить в виде следующей схемы:



По-видимому, движущей силой этих процессов является образование устойчивых интермедиатов – резонансно стабилизированных гетероциклических нитроаллильных анионов **A**, **B**, что существенно облегчает процессы отщепления положительного галогена и депротонирования.

Таким образом, нами впервые обнаружено характерное для бромнитро-тиолендиоксидов явление – склонность в мягких условиях претерпевать каскад превращений, включающих галогено-, прототропию и диспро-порционирование. Найденные в литературе примеры подобных процессов относятся к объектам, не содержащим нитрогруппу, и отличаются жесткостью условий (протекают в присутствии амидов щелочных металлов, *n*-бутиллития или литийдиизопропиламида) [4–6].

ИК спектры записаны на спектрофотометре Specord IR-75. Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Bruker-AC-200 (200 МГц), внутренний стандарт ГМДС.

2-Бром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксид (3). Т. пл. 160–161 °С (из CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 2.12 (3H, с, CH_3); 3.86, 4.05 (2H, кв, $J = 15$, CH_2); 5.63 (1H, кв, $J_{\text{AX}} = 3$, $J_{\text{BX}} = 7$, CH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1570, 1360 (NO_2); 1370, 1160 (SO_2). Найдено, %: C 23.44; H 2.51; N 5.51. $\text{C}_5\text{H}_6\text{BrNO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 23.40; H 2.34; N 5.47.

2,4-Дибром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксид (4). Т. пл. 99–100 °С (из CCl_4). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 2.21 (3H, с, CH_3); 4.22, 4.63 (2H, кв, $J = 15$, CH_2). ИК спектр (CHCl_3), ν , cm^{-1} : 1580, 1350 (NO_2); 1350, 1155 (SO_2). Найдено, %: C 18.27; H 1.84; N 4.31. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 17.91; H 1.49; N 4.18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. М. Берестовицкая, И. Е. Ефремова, Е. В. Трухин, Г. А. Беркова, *ЖОрХ*, **29**, 368 (1993).
2. В. М. Берестовицкая, *ЖОХ*, **70**, 1512 (2000).
3. И. Е. Ефремова, В. В. Абзианидзе, Г. А. Беркова, В. М. Берестовицкая, *ЖОХ*, **70**, 1037 (2000).
4. M. G. Reinecke, H. W. Adickes, C. Pyun, *J. Org. Chem.*, **36**, 3820 (1971).
5. J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 139 (1972).
6. T.-S. Chou, L.-J. Hwang, *Heterocycles*, **29**, 1383 (1989).

И. Е. Ефремова, В. В. Абзианидзе, В. М. Берестовицкая

Поступило в редакцию 28. 05. 2002

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