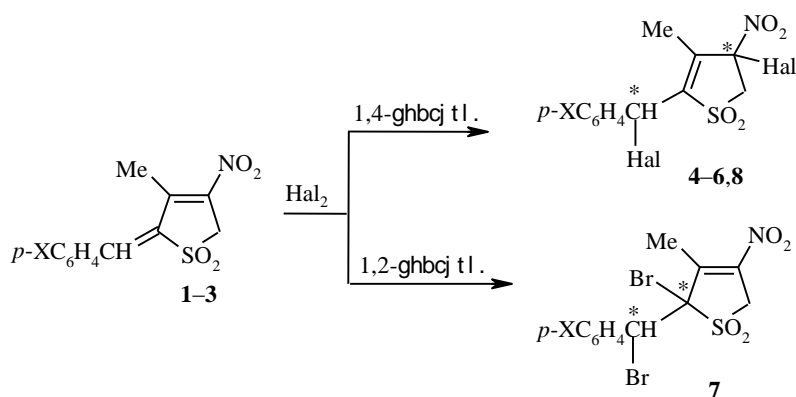


ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ
2-АРИЛИДЕН-3-МЕТИЛ-4-НИТРО-3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДОВ

Ключевые слова: галогенирование, гетероциклы, диастереомеры, нитрогруппа, нитротиолендиоксиды, сульфонильная группа.

Введение атомов галогенов в цикл нитротиолен-1,1-диоксида и его производных открывает путь синтеза новых типов функционализированных гетероцикленов [1, 2]. 2-Арилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды **1–3** [3, 4], содержащие в молекуле *s-транс*-фиксированную диеновую систему, активированную двумя электроноакцепторными функциями (NO₂ и SO₂), являются удобными объектами для конструирования оригинальных групп галогенпроизводных нитротиолен-1,1-диоксидов.

Нами впервые осуществлено галогенирование 2-арилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов. Кипячение соединений **1–3** с избытком брома (1:5) в растворе хлороформа в течение 14 ч приводит к синтезу продуктов 1,4-присоединения **4–6** в виде смесей диастереомеров. В случае *n*-нитробензилидензамещенного **3**, по данным спектра ЯМР ¹H, в смеси кроме того фиксируется стереооднородный продукт 1,2-присоединения **7**.



1 X = H, 2 X = Cl, 3 X = NO₂; 4 Hal = Br, X = H; 5 Cl;
6,7 NO₂; 8 Hal = Cl, X = NO₂

Хлорирование вещества **3** осуществляли в уксусной кислоте в присутствии HBr в течение 24 ч, в результате выделен дихлорид **8**, который, по данным спектра ЯМР ¹H, стереооднороден.

Исходные 2-арилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды **1, 3** синтезированы по методикам [4]; 3-метил-4-нитро-2-*n*-хлорбензилиден-3-тиолен-1,1-диоксид (**2**) получен впервые.

3-Метил-4-нитро-2-*n*-хлорбензилиден-3-тиолен-1,1-диоксид (2). Т. пл. 194–195 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN), δ, м. д., J (Гц): 2.4 (3H, т, J = 1.7, CH₃); 4.32 (2H, кв, J = 1.7, CH₂); 7.06 (1H, с, CH); 7.6 (4H, м, Ar). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1555, 1340 (NO₂); 1330, 1120 (SO₂). Найдено, %: С 48.09; Н 3.45; N 4.71. C₁₂H₁₀ClNO₄S. Вычислено, %: С 48.08; Н 3.34; N 4.67.

2-(1'-Бром-1'-фенил)метил-4-бром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксид (4) (в виде смеси диастереомеров в соотношении 20:1). Т. пл. 108–110 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д., J (Гц): 1.95, 2.2 (3H, с, CH₃); 4.15, 4.55 (2H, кв, J = 15, CH₂); 6.10, 6.05 (1H, с, CH); 7.35, 7.55 (5H, м, Ar). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1580, 1340 (NO₂); 1340, 1160 (SO₂). Найдено, %: С 33.99; Н 2.76; N 3.48. C₁₂H₁₁Br₂NO₄S. Вычислено, %: С 33.88; Н 2.59; N 3.29.

2-(1'-Бром-1'-*n*-хлорфенил)метил-4-бром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксид (5) (в виде смеси диастереомеров в соотношении 10:1). Т. пл. 125–130 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д., J (Гц): 1.95, 2.20 (3H, с, CH₃); 4.15, 4.50 (2H, кв, J = 15, CH₂); 6.05, 6.00 (1H, с, CH); 7.35, 7.45 (5H, м, Ar). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1570, 1325 (NO₂); 1320, 1145 (SO₂). Найдено, %: С 31.20; Н 2.16; N 3.04. C₁₂H₁₀Br₂ClNO₄S. Вычислено, %: С 31.36; Н 2.18; N 3.05.

2-(1'-Бром-1'-*n*-нитрофенил)метил-4-бром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксид (6), 2-(1'-бром-1'-*n*-нитрофенил)метил-2-бром-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксид (7) (идентифицированы в смеси в соотношении 3:4). Т. пл. 135–138 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д., J (Гц): для соединения **6** (в виде смеси диастереомеров в

соотношении 20:1): 2.00, 2.10 (3H, с, CH₃); 4.15, 4.45 (2H, кв, $J = 15$, CH₂); 6.10, (1H, с, CH); 7.78, 8.30 (4H, м, Ar); для соединения **7**: 2.20 (3H, с, CH₃); 4.45 (2H, с, CH₂); 6.05 (1H, с, CH); 7.78, 8.30 (4H, м, Ar). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1565, 1355 (NO₂); 1330, 1150 (SO₂). Найдено, %: С 30.83; Н 2.21; N 5.84. C₁₂H₁₀Br₂N₂O₆S. Вычислено, %: С 30.66; Н 2.13; N 5.96.

2-(1'-Хлор-1'-л-нитрофенил)метил-4-хлор-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксид (8). Т. пл. 149-150 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д., J (Гц): 2.00 (3H, с, CH₃); 4.05, 4.50 (2H, кв, $J = 15$, CH₂); 6.07, (1H, с, CH); 7.78, 8.35 (4H, м, Ar). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1570, 1325 (NO₂); 1320, 1140 (SO₂). Найдено, %: С 37.73; Н 2.80; N 4.47. C₁₂H₁₀Cl₂N₂O₆S. Вычислено, %: С 37.80; Н 2.62; N 7.35.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. М. Берестовицкая, *ЖОХ*, **70**, 1512 (2000).
2. И. Е. Ефремова, В. В. Абзианидзе, Г. А. Беркова, В. М. Берестовицкая, *ЖОХ*, **70**, 1037 (2000).
3. В. М. Берестовицкая, Е. М. Сперанский, В. В. Перекалин, Е. В. Трухин, *ЖОрХ*, **10**, 1783 (1974).
4. М. В. Васильева, В. М. Берестовицкая, Г. А. Беркова, В. П. Поздняков, *ЖОрХ*, **22**, 428 (1986).

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

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

Поступило в редакцию 28.02.2001