

СОПРЯЖЕННЫЕ 1,2- И 1,4-НИТРОТИО(СУЛЬФОНИЛ)АЛКЕНЫ И -ДИЕНЫ В S_N Vin-РЕАКЦИЯХ

З.Ф.Павлова, Э.С.Липина, Н.А.Седова, О.В.Носачева, И.С.Лебелева

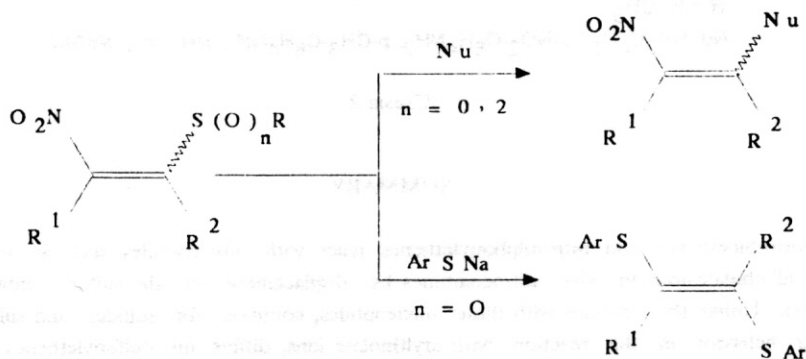
Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена,

Санкт-Петербург, Россия

Химическое поведение двух групп S-содержащих нитроалкенов определяется присутствием сопряженных с нитровинильным фрагментом электронодонорной сульфидной серы в нитротиаолкснах(диснах) и электроноакцепторной сульфониальной группы - в нитросульфониалкснах(диенах). Первая группа соединений характеризуется значительной поляризацией связи в молекулах вследствие р,л-взаимодействия; во второй - поляризация невелика при высокой электрофильности этиленовой связи.

1,2-Нитротиаолкены и 1,2-нитросульфониалкены в реакциях с аминами и алко-голятами натрия проявляют общий характер реагирования, образуя продукты заме-щения S-содержащей группы - нитроенамины и нитроалкоксиалкены. Независимо от конфигурации исходного нитротиаолксна(сульфониалксна) в реакции с первичным амином (анилином) получены Z-, а со вторичным амином (морфолином) - E-нитроенамины; синтезированные нитроалкоксиалкены имеют E-конфигурацию.

Поведение нитротиаолкенов и нитросульфониалкенов при взаимодействии с более сильным нуклеофилом - арилтиолятом натрия - различно: нитросульфониалкены образуют продукты замещения сульфониальной группы, а в нитротиаолкснах реакция идет с вытеснением нитрогруппы. Во всех реакциях нитросульфониалкены проявляют более высокую реакционную способность.



$Nu: NH_2C_6H_5, NH-O, NaOCH_3, NaOCH(CH_3)_2, NaSAr$

$R^1, R^2 = H, C_6H_5$

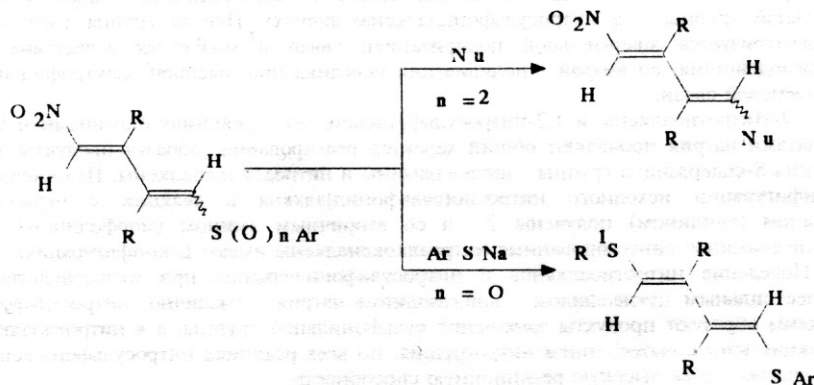
Схема 1

Сравнительный спектральный анализ синтезированных нитрогетеро(алкокси-, тио-, amino-)алкенов показывает эффективное р,л-взаимодействие, причем донорная способность гетероатома в винильном фрагменте под влиянием нитрогруппы увеличивается в ряду $O < S < N$. Сравнительно невысокая донорная способность гетероатома в нитроалкоксиалкснах позволяет получать продукты присоединения

второго моля нуклеофильного реагента - нитроацетали, что не наблюдается в нитротиоэтенах и нитросенаминах.

Высокополяризованные нитротиодиены не активны в реакциях с аминами. Но подобно нитротиоалкенам в реакциях с арилтиолятами образуют продукты замещения нитрогруппы - бис-арилтиодиены. Нитросульфонилидиены и с арилтиолятом натрия и с аминами образуют продукты замещения SO_2Ar группы - нитротиодиены и нитродиенамины.

Спектральные данные (ИК, УФ, ПМР) свидетельствуют о высокой степени поляризации в молекулах нитродиенаминов.



$R = H, CH_3$

$Nu: NH_2C_6H_5, p-NO_2-C_6H_4NH_2, p-CH_3-C_6H_4NH_2, NH \text{ (in a ring) } O, NaSAr$

Схема 2

SUMMARY

Nitrothioethenes and nitrosulphonylethenes react with nucleophiles such as amines and alkoholate-ions to give nitroenamines by displacement of the sulfur containing group. Unlike the reactions with these nucleophiles, common for sulfides and sulfones their behavior in the reaction with arylthiolate ions, differs: nitrosulphonylethenes give the product of the substitution of the SO_2Ar -group, while nitrothioethenes react via displacement of nitro group. Analogous process proceeding is characteristic for the interaction between thiolate ion and nitrothio(sulfonyl)dienes. The substitution reactions with amines participation take place only with sulfonylnitrodiene.