

СИНТЕЗ СУЛЬФОЛАН СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРОСУЛЬФОДИЕНОВ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА

Герасимов Д.Р., Сафронова А.В., Ефремова И.Е.

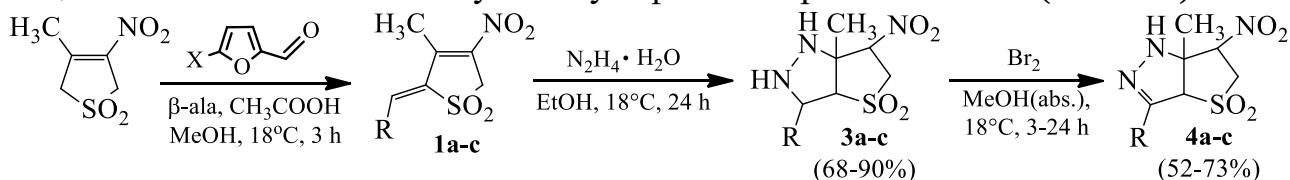
РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

kohrgpu@yandex.ru

Нитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида **1,2** являются активными субстратами в реакциях с нуклеофилами, на основе которых были получены аннелированные сульфолансодержащие бициклы [1], а также разнообразные продукты реакций S_NVin [2]. С целью дальнейшего развития синтетического потенциала диенов **1,2** проводятся исследования в следующих направлениях:

1. Синтез фурилзамещенных мононитродиенов **1a-c** и конструирование на их основе новых аннелированных производных нитросульфолана;
2. Формирование неаннелированных полициклов на основе диенов **1d-g**;
3. Исследование поведения динитросульфодиенов **2d-g** в реакциях с нуклеофилами.

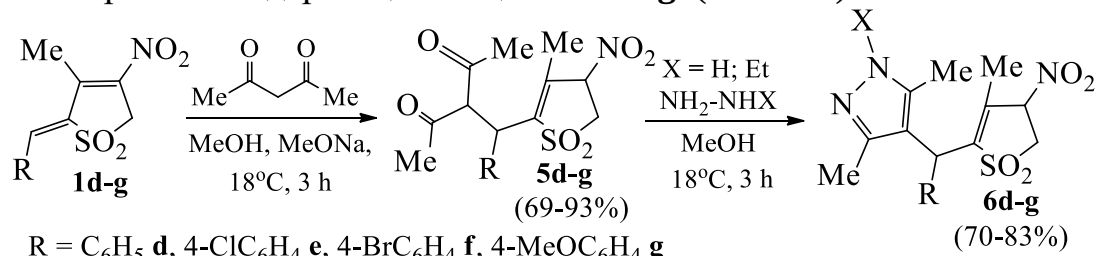
Фурилзамещенные диены **1a-c** были получены в результате конденсации при участии нитросульфолена и замещенных фурфурола. Взаимодействие **1a-c** с гидразингидратом, протекающее по схеме тандемного процесса, привело к синтезу новых представителей пиразолидиннитросульфоланов **3a-c**; окисление бициклов **3a-c** позволило получить сульфоланопиразолины **4a-c** (Схема 1).



R = 5-NO₂furan-2-il **a**, 5-(2-NO₂C₆H₄)furan-2-il **b**, 5-(4-Cl-2-NO₂C₆H₃)furan-2-il **c**

Схема 1

Учитывая фармакологическую значимость полициклов, сочетающих кольца гидросульфолена и пиразола, нами разработана схема синтеза пиразолсодержащих производных сульфолена, включающая синтез аддуктов **5d-g** и их взаимодействие с гидразингидратом, приводящее к образованию целевых пиразолинсодержащих бициклов **6d-g** (Схема 2).



R = C₆H₅ **d**, 4-ClC₆H₄ **e**, 4-BrC₆H₄ **f**, 4-MeOC₆H₄ **g**

Схема 2

Синтез динитросульфодиенов **2d-g** с выходом 85-95% осуществлен по модифицированной методике путем нитрования с помощью N₂O₄ в CH₂Cl₂.

Структура диенов **2d-g** характеризуется наличием двух нитровинильных систем, каждая из которых способна к взаимодействию с нуклеофилами.

Селективно по эндоциклическому нитроэтенному фрагменту протекает взаимодействие диенов **2d-f** с тиомочевинной (EtOH, 18°C) по пути акта S_NVin за счет тиольной группы и последующего присоединения по кратной связи с образованием оригинальных тиенотиазолов **8d-f** (Схема 3).

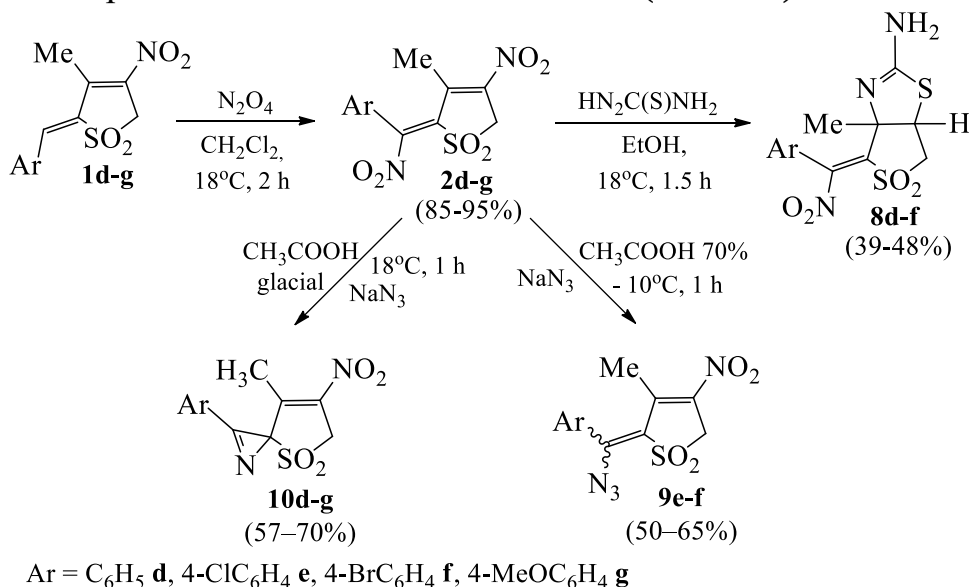


Схема 3

Взаимодействие диенов **2d-g** с азидом натрия протекает в мягких условиях региоселективно по экзоциклическому нитроэтенному фрагменту, результат этих реакций зависит от условий и характера заместителя в ароматическом кольце исходного диена. В более мягких условиях (70% CH₃COOH, -10°C) при наличии в ароматическом кольце диенов **2e-f** электроноакцепторных заместителей (Cl, Br) образуются азидонитродиены **9e-f**, в более жестких условиях (CH₃COOH лед., 18°C) реализуется тандемный процесс, при котором образующиеся азидонитродиены претерпевают трансформацию в нитросульфоленазирины **10d-g** с выделением азота (Схема 3).

Полициклические оригинальные производные сульфолана **4**, **6**, **8**, **10** представляют интерес в плане потенциальной биологической активности.

Строение всех полученных соединений установлено на основании данных спектроскопии ИК, ЯМР ¹H, ¹³C{¹H} с использованием гомо- и гетерокорреляционных экспериментов HMQC, HMBC, NOESY. Особенности молекулярных структур соединений **5e** и **10e-f** описаны с помощью данных РСА.

Список литературы

1. Ефремова И.Е., Лапина Л.В., Байчурун Р.И. Серебрянникова А.В., Савельев И.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 8. С. 1153. DOI: 10.31857/s00444460x20080028
2. Ефремова И.Е., Бортников С.В., Берестовицкая В.М. // ХГС. 2002. Вып. 10. С. 1464. DOI: 10.1023/A:1021706202702