

# СИНТЕЗ НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛНИ СУЛФОНИ.Х. НУКЛЕОФИЛНО ПРИСЪЕДИНЯВАНЕ НА АРЕНСУЛФИНОВИ КИСЕЛИНИ КЪМ 4-БРОМО- $\beta$ -ХЛОРО- $\beta$ -НИТРОСТИРЕН

*Павел Нешковски, Милен Димов, Соня Иванова*

*Катедра „Органична химия“, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“,  
8010 Бургас, бул. „Проф. Якимов“ № 1, e-mail: viperorg@abv.bg*

## ABSTRACT

Polyfunctional sulfones are interesting object to study because they proved extensive synthetic and practice possibilities. A series of nitrosulfones were obtained by the nucleophilic addition reaction. The structure of the sulfones thus obtained were confirmed by microanalytical and spectral methods.

*Key words: heteroconjugated alkenes, nucleophilic addition, sulfones*

## ВЪВЕДЕНИЕ

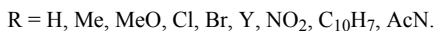
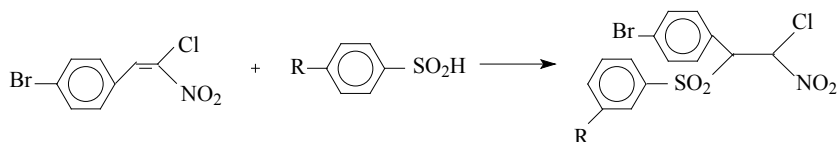
През последните години в литературата е отделено голямо внимание на вициналните и геминалните монохалогенонитроетени [1]. Разработени са методи за тяхното получаване [2, 3], изучена е геометрията на молекулите на  $\alpha,\beta$ -дибромо- $\beta$ -нитростирен и 1-бромо-1-нитро-(*p*-хлорофенил)етен въз основа на квантовохимични изчисления и рентгеноструктурен анализ, изследвана е структура им с магнитни методи.

Това е свързано с големите синтетични възможности, а така също и с практическото им приложение като фунгициди, акарицидни съставки и др. видове биологична активност [4, 5]. Особено внимание се отделя на химията на арилзаместени 1-халогено-1-нитроетени [6, 7] – 1-бромо-1-нитро-2-(*p*-хлорофенил)етенът активно взаимодейства с различни СН-киселини, в резултат на което се получават нитроциклоалкани, дихидрофурани, тетраhydroкумарани. Последните са активни антикоагуланти на кръвта, проявяват спазмолитично и атропиноподобно действие, а нитроциклопропаните могат да участват в синтеза на антибиотици и инсектициди.

Настоящата работа е логично продължение на изследванията ни върху химията и областите на приложение на 2-нитро-2-халогеноетениларени.

## ДИСКУСИЯ

Взаимодействието между аренсулфинови киселини и 4-бромо- $\beta$ -хлоро- $\beta$ -нитростирен е показано на следната схема:



Нитросулфоните са получени чрез смесване на еквимолни количества от изходните реагенти при стайна температура и продължителност 12 ч. Чистотата на веществата е потвърдена чрез тънкослойна хроматография, съставът и структурата – с инструментални методи. Стойностите на константите за спин-спиново взаимодействие за СН-NO<sub>2</sub> (13.0 – 13.1 Hz) доказват трансструктура на изходния нитрохалоалкен. Синтезираните сулфони са с два хирални центъра и данните от <sup>13</sup>C-ЯМР спектроскопия показват, че се получава смес от два стереоизомера (еритро- и трео-).

## МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Изходните сулфинови киселини и 4-бромо- $\beta$ -хлоро- $\beta$ -нитростирен са синтезирани по описани методики [1].

ИЧ-,  $^1\text{H}$ -ЯМР и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР и спектрите са снети съответно на Perkin-Elmer FT IR-1750 (таблетки от KBr) и Bruker 350 MHz (стандарт TMS и разтворител деутериран хлороформ).

Синтез на 1-арил-1-арилсулфонил-2-нитро-2-хлороетани

Към 4-бромо- $\beta$ -хлоро- $\beta$ -нитростирен (0.1 mol), разтворен в 50 ml 95% етанол, се прибавя сулфинова киселина (0.1 mol). Реакционната смес престоива 12 ч. при стайна температура. Получените кристали се филтруват и прекристализират от хексан/бензен. Синтезираните съединения са кристални вещества с кремав оттенък, устойчиви при продължително съхраняване, много добре разтворими в ацетон, диксан, хлороформ. Добивът на получените съединения е в интервал 95 – 97%.

Избрани данни за получените съединения

*2-нитро-1-фенилсулфонил-1-(4-бромофенил)-2-хлороетан*

$T_r$  181°C; ИЧС ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1550, 1360 ( $\text{NO}_2$ ); 1305, 1130 ( $\text{SO}_2$ );  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , ppm): 7.25 – 7.70 (m, 9H, ArH); 5.20 (d, 1H, CH); 6.18 (d, 1H, CH). Намерено: %C 41.55, %H 2.70, %N 3.45, %S 7.90. Изчислено за  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClBrNO}_4\text{S}$  (404.5): %C 41.53, %H 2.72, %N 3.46, %S 7.91.

*2-нитро-1-(4-толилсулфонил)-1-(4-бромофенил)-2-хлороетан*

$T_r$  176°C; ИЧС ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1560, 1360 ( $\text{NO}_2$ ); 1310, 1130 ( $\text{SO}_2$ );  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , ppm): 7.20 – 7.70 (m, 8H, ArH); 5.20 (d, 1H, CH); 6.20 (d, 1H, CH); 2.40 (s,  $\text{CH}_3$ ). Намерено: %C 43.04, %H 3.10, %N 3.32, %S 7.66. Изчислено за  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClBrNO}_4\text{S}$  (418.5): %C 43.04, %H 3.10, %N 3.32, %S 7.66.

*2-нитро-1-(4-метоксифенилсулфонил)-1-(4-бромофенил)-2-хлороетан*

$T_r$  172°C; ИЧС ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1560, 1365 ( $\text{NO}_2$ ); 1310, 1135 ( $\text{SO}_2$ );  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , ppm): 7.23 – 7.68 (m, 8H, ArH); 5.20 (d, 1H, CH); 6.19 (d, 1H, CH). Намерено: %C 41.40, %H 2.97, %N 3.20, %S 7.36. Изчислено за  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClBrNO}_5\text{S}$  (434.5): %C 41.43, %H 2.99, %N 3.22, %S 7.37.

*2-нитро-1-(4-хлорофенилсулфонил)-1-(4-бромофенил)-2-хлороетан*

$T_r$  169°C; ИЧС ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1565, 1365 ( $\text{NO}_2$ ); 1310, 1130 ( $\text{SO}_2$ );  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , ppm): 7.22 – 7.69 (m, 8H, ArH); 5.20 (d, 1H, CH); 6.19 (d, 1H, CH). Намерено: %C 41.26, %H 2.45, %N 3.34, %S 7.86. Изчислено за  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{BrNO}_4\text{S}$  (407): %C 41.28, %H 2.46, %N 3.34, %S 7.86.

*2-нитро-1-(4-бромофенилсульфонил)-1-(4-бромофенил)-  
2-хлороетан*

$T_r$  181°C; ИЧС ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1560, 1360 ( $\text{NO}_2$ ); 1310, 1130 ( $\text{SO}_2$ );  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , ppm): 7.26 – 7.71 (m, 8H, ArH); 5.20 (d, 1H, CH); 6.20 (d, 1H, CH). Намерено: %C 34.67, %H 2.05, %N 2.90, %S 6.62. Изчислено за  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClBr}_2\text{NO}_4\text{S}$  (483.5): %C 34.75, %H 2.07, %N 2.90, %S 6.62.

*2-нитро-1-(4-йодофенилсульфонил)-1-(4-бромофенил)-  
2-хлороетан*

$T_r$  193°C; ИЧС ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1565, 1360 ( $\text{NO}_2$ ); 1305, 1135 ( $\text{SO}_2$ );  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , ppm): 7.23 – 7.69 (m, 8H, ArH); 5.20 (d, 1H, CH); 6.20 (d, 1H, CH). Намерено: %C 31.66, %H 1.88, %N 2.63, %S 6.03. Изчислено за  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClBrINO}_4\text{S}$  (530.5): %C 31.67, %H 1.89, %N 2.04, %S 6.03.

*2-нитро-1-(4-нитрофенилсульфонил)-1-(4-бромофенил)-  
2-хлороетан*

$T_r$  174°C; ИЧС ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1560, 1355 ( $\text{NO}_2$ ); 1300, 1140 ( $\text{SO}_2$ );  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , ppm): 7.22 – 7.68 (m, 8H, ArH); 5.20 (d, 1H, CH); 6.20 (d, 1H, CH). Намерено: %C 37.37, %H 2.20, %N 6.23, %S 7.12. Изчислено за:  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClBrN}_2\text{O}_6\text{S}$  (449.5): %C 37.37, %H 2.22, %N 6.23, %S 7.12.

*2-нитро-1-(1(2)-нафтилсульфонил)-1-(4-бромофенил)-  
2-хлороетан*

$T_r$  196°C; ИЧС ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1560, 1360 ( $\text{NO}_2$ ); 1300, 1135( $\text{SO}_2$ );  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , ppm): 7.23 – 7.76 (m, 11H, ArH); 5.21 (d, 1H, CH); 6.21 (d, 1H, CH). Намерено: %C 47.51, %H 2.85, %N 3.08, %S 7.04. Изчислено за  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClBrNO}_4\text{S}$  (454.5): %C 47.52, %H 2.86, %N 3.08, %S 7.04.

*2-нитро-1-(4-ацетиламинофенилсульфонил)-1-(4-бромофенил)-  
2-хлороетан*

$T_r$  178°C; ИЧС ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1565, 1360 ( $\text{NO}_2$ ); 1300, 1135 ( $\text{SO}_2$ );  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , ppm): 7.20 – 7.67 (m, 8H, ArH); 5.20 (d, 1H, CH); 6.19 (d, 1H, CH). Намерено: %C 41.60, %H 3.02, %N 6.06, %S 6.93. Изчислено за  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClBrN}_2\text{O}_5\text{S}$  (461.5): %C 41.60, %H 3.03, %N 6.07, %S 6.93.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Perekalin, V. V., E. S. Lipina, V. M. Berestovitskaya, *Nitroalkenes Conjugated Nitrocompounds*, London, John Wiley & Sons, 1994.
2. Макаренко, С. В., Е. В. Трухин, В. М. Берестовицкая, *ЖОрХ*, 1988, 34, 7, 1112 – 1114.
3. Берестовицкая, В. М., С. В. Макаренко, Е. В. Трухин, *ЖОрХ*, 1999, 69, 5, 835 – 840.
4. Dore, I. C., C. Viel, *Farmaco Ed. Sci.*, 1975, 30, 2, 81 – 83.
5. Yajima, T., T. Yoshida, T. Noyauava, K. Tago, *Kitasato Arch. Exp. Med.*, 1957, 30, 99 – 102.
6. Макаренко, С. В., Е. В. Трухин, Т. Н. Макмилан, В. М. Берестовицкая, *ЖОрХ*, 1999, 35, 330 – 335.
7. Макаренко, С. В., Е. В. Трухин, В. М. Берестовицкая, *ЖОрХ*, 2003, 73, 4, 603 – 607.