

ПОЛИНИТРОПРОИЗВОДНЫЕ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА

Статья посвящена обзору литературных данных по синтезу, строению и химическим превращениям нового типа полифункциональных гетероциклических производных — тринитротииолен-1,1-диоксидов. В обзоре представлены способы получения наиболее доступного представителя ряда 2,2,4-тринитротииолен-1,1-диоксида и его аналогов. Важное место уделяется изучению тонкой структуры метилзамещенного тринитротииолен-1,1-диоксида методом дифракционной рефрактометрии. Наиболее широко в статье освещены химические превращения тринитротииолен-1,1-диоксидов в реакциях с O- и N-нуклеофилами, иллюстрирующие широкий спектр реакционной способности этой группы гетероцикленов.

1. 3-Метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид — первое полинитропроизводное ряда тиолен-1,1-диоксидов

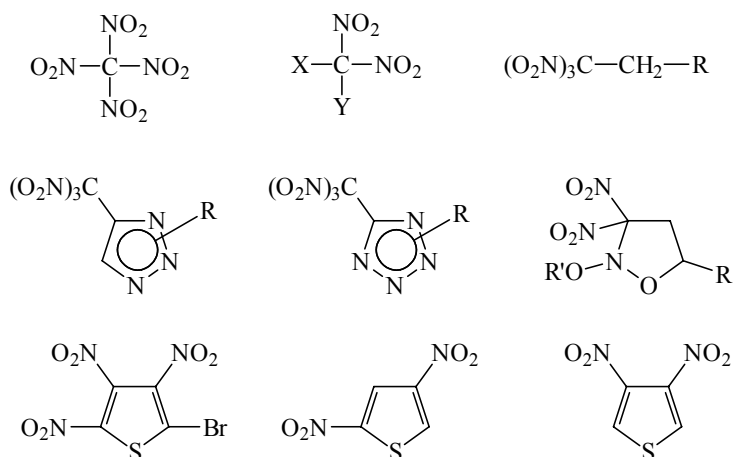
Пристальный интерес многих научных школ к изучению тиолен-1,1-диоксидов обусловлен наличием у этих соединений целого комплекса уникальных свойств, что делает их ценными с практической и теоретической точки зрения [1, 2]. Так, замещенные тиолен-1,1-диоксиды являются удобными объектами для изучения и практического применения реакций аллилвинильной изомеризации и циклоэлиминирования [1, 3, 4]. Среди их производных найдены вещества с противонаркотическими, антиастматическими, противовоспалительными, психотропными, фунгицидными, инсектицидными и другими практически полезными свойствами [1, 2, 5].

Введение в молекулы тиолен-1,1-диоксидов одной или нескольких нитрогрупп не только расширяет диапазон их синтетических возможностей [6], но и делает интересными моделями для рассмотрения ряда важных теоретических вопросов современной органической химии. В частности, на примере 4-нитро-2-оксимино-3-тиолен-1,1-диоксидов была подробно изучена оксимитронная таутомерия [7], а 3-ариламино- и 2-бензилиден-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды оказались удобными структурами для исследования проводимости p - π и π - π электронных эффектов в жестко фиксированных напряженных системах [8, 9].

Еще более интересными объектами оказались полинитротииолен-1,1-диоксиды, впервые синтезированные и изучаемые на кафедре органической химии РГПУ им. А. И. Герцена под руководством профессора В. М. Берестовицкой. Первый представитель серосодержащих полинитрогетероцикленов — 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид (ТНТД) — и его аналоги явились своеобразными производными тетранитрометана, в котором одна нитрогруппа замещена на нитровинильный фрагмент, а другая — на

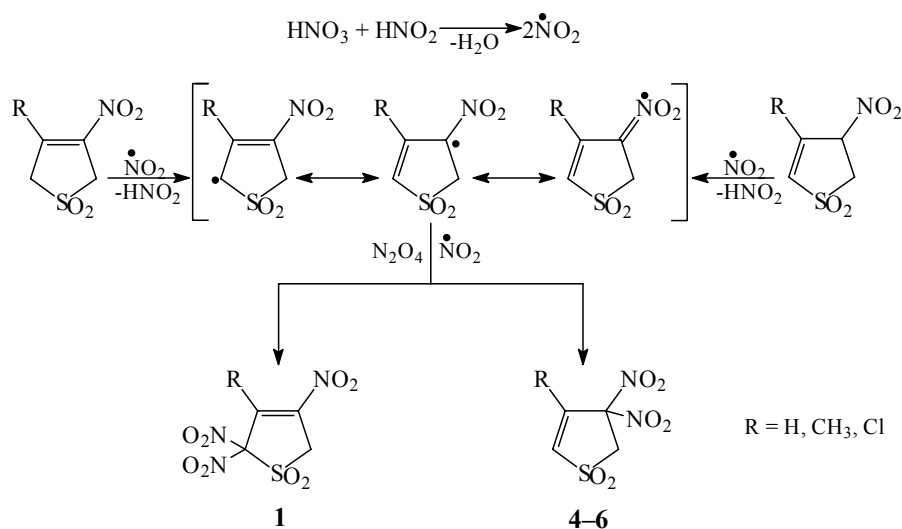
сульфонильную группу. Наличие в этих молекулах нескольких реакционных центров обуславливает большое разнообразие возможных вариантов реагирования и ассортимента образующихся продуктов. Следует отметить, что среди полинитропроизводных тринитротиолен-1,1-диоксиды занимают особое место как уникальные системы, в которых типичные свойства алифатических тринитрометильных соединений гармонично сочетаются с реакционной способностью тиолен-1,1-диоксидов.

Обширная литература по химии полинитросоединений включает большое число публикаций, посвященных свойствам тетранитрометана, его производных и тринитрометильных соединений алифатического и карбоциклического рядов [10–19]. Значительно реже встречаются сведения о гетероциклических полинитропроизводных. К ним можно отнести тринитрометильные производные триазолов [20, 21], тетразолов [22, 23], а также динитропроизводные изоксазолидинов [15, 24]. Серосодержащие полинитрогетероциклены до недавнего времени были представлены только ди- и тринитротиофенами [25–32].

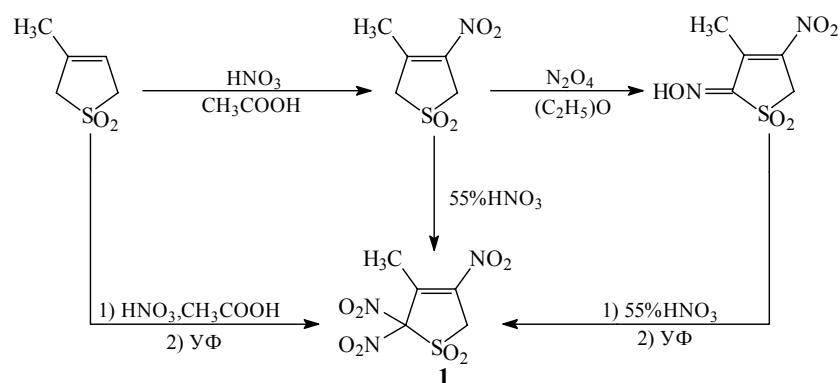


1.1. Синтез и строение 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида

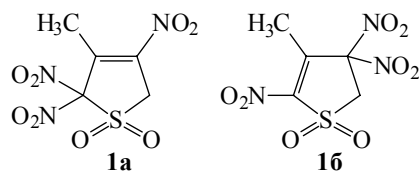
Первые представители ряда полинитротиолен-1,1-диоксидов были получены в 1985 году реакцией нитрования замещенных нитротиолен-1,1-диоксидов разбавленной азотной кислотой [33]. При этом в случае нитротиолен-1,1-диоксидов с атомом водорода или хлора в третьем положении гетероцикла выделялись только 4,4-динитро-2-тиолен-1,1-диоксиды (**4**, **5**), а при нитровании 3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида наряду с динитропроизводным (**6**) был получен 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид (**1**) в качестве основного продукта. Согласно механизму радикального замещения [34] инициатором этой реакции является оксид азота (IV), обладающий дегидрирующими свойствами. Многоплановость реакции обусловлена амбидентностью резонансно стабилизированного нитроаллильного радикала, способного давать нитропроизводные как по C^2 , так и по C^4 атомам гетероцикла.



Среди полученных полинитропроизводных тиолен-1,1-диоксидов наиболее перспективным в плане химического поведения оказался 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид (ТНТД **1**), в связи с чем были предложены и другие способы получения этого соединения: из 3-метил-4-нитро-2-оксимино-3-тиолен-1,1-диоксида или непосредственно из 3-метил-3-тиолен-1,1-диоксида [35]. Наиболее эффективным оказалось нитрование 3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида 55%-ной азотной кислотой.



Строение 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида (ТНТД **1**) изучалось методами ИК, УФ, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии. Физико-химические характеристики ТНТД **1** обсуждались с позиции возможности существования двух изомерных форм, отличающихся положением нитровинильного фрагмента [36].



Предпринятая с целью установления термодинамически более выгодной изомерной формы оптимизация геометрии молекул (**1a**, **б**) по программе GAUSSIAN—98 [37] методом DFT на теоретическом уровне B3PW91/6-311+G* [38] показала, что в свободном состоянии изомер (**1б**) лишь на 0,56 ккал/моль более стабилен, чем (**1a**). Вместе с тем сопоставление расчетных характеристик спектров ЯМР C^{13} с экспериментальными данными, полученными при снятии образца в твердой фазе, обнаружило лучшее соответствие для изомера (**1a**).

Однозначным экспериментальным доказательством существования ТНТД **1** в виде изомера (**1a**) в твердой фазе оказались результаты исследования его молекулярной кристаллической структуры по порошковым дифракционным данным [39].

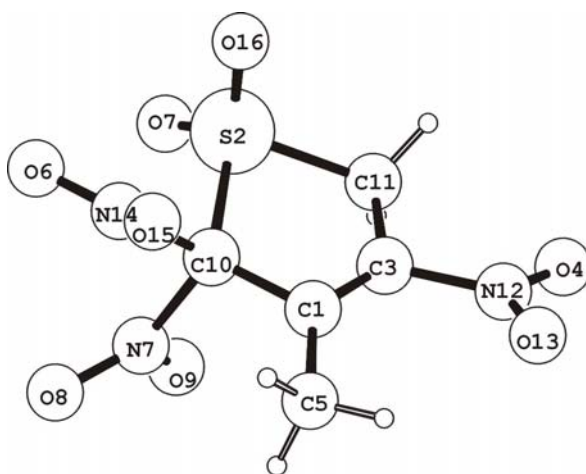


Рис. 1. Структура молекулы ТНТД **1**
(по порошковым дифракционным данным)

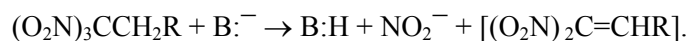
По данным метода рентгеноструктурной порошковой дифракции молекула тринитротиолен-1,1-диоксида (**1a**) является стерически напряженной. Это проявляется в увеличении значений валентных связей S(2)-C(11) 1.805(8), S(2)-C(10) 1.903(8) и C(10)-N(17) 1.52(1), C(10)-N(14) 1.54(1) при стандартных значениях 1.765 и 1.485 соответственно. Конформация пятичленного цикла — конверт. Отклонение атома серы от среднеквадратичной плоскости, проведенной через атомы C(10)(.02 Å), C(1)(-.03 Å), C(3)(.03 Å), C(11)(-.02 Å), составляет -.058 Å. Нитрогруппа N(12), O(4), O(3) развернута относительно двойной связи на угол 16°.

В целом, комплексное использование теоретических расчетов и метода определения структуры по порошковым дифракционным данным позволило решить сложную экспериментальную задачу и надежно установить, что изучаемое соединение в твердой фазе имеет структуру 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида (**1a**).

1.2. Химические свойства 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида

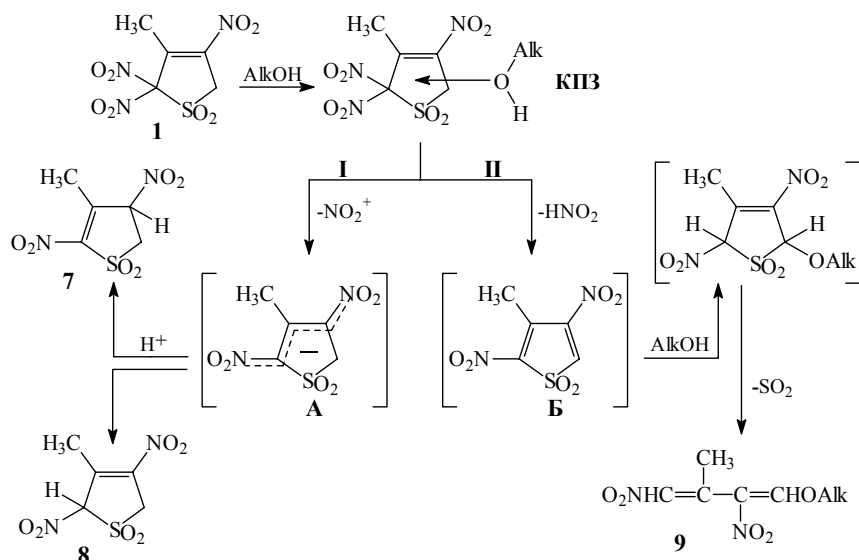
Специфика химического поведения ТНТД соответствует общим свойствам тринитрометильных соединений, для которых наиболее характерными направлениями при взаимодействии с нуклеофильными реагентами являются

отрыв нитрогруппы и элиминирование азотистой кислоты [10]. При этом предпочтительность маршрутов реагирования и дальнейшие превращения интермедиатов зависят от природы субстрата и реагента.



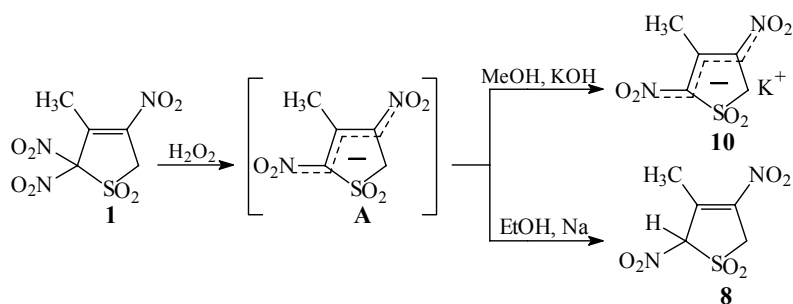
Наиболее ярко склонность ТНТД **1** к подобной двойственной реакционной способности проявилась в реакциях со слабыми *O*-нуклеофилами [36, 40].

Было установлено, что взаимодействие ТНТД **1** с такими нуклеофилами, как спирты и простые эфиры, начинается с образования комплексов с переносом заряда (КПЗ), которые характеризуются полосой переноса заряда (ППЗ) с λ_{max} 440–448 нм ($\epsilon \sim 2500$). Дальнейшая трансформация КПЗ идет по пути отщепления нитрогруппы (**I**) или элиминирования азотистой кислоты (**II**). Образующиеся при этом интермедиаты — анион 3-метил-2,4-динитроотиолен-1,1-диоксида (**A**) и 3-метил-2,4-динитроотиофен-1,1-диоксид (**B**) — были зафиксированы методом спектроскопии ПМР в растворе тетрагидрофурана [36].

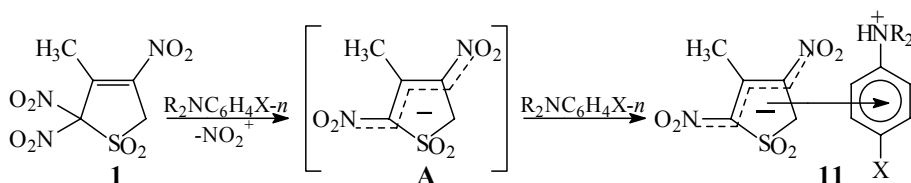


Конечными продуктами взаимодействия ТНТД **1** со спиртами оказались изомерные 3-метил-2,4-динитро-2- и 3-тиолен-1,1-диоксиды (**7**, **8**) и 1-алкокси-3-метил-2,4-динитро-1,3-бутадиены (**9**). Образование последних является результатом серии последовательных превращений, включающих стадии алкоксилирования динитроотиофен-1,1-диоксида и последующего десульфонилирования гетероцикла [36, 40].

При взаимодействии ТНТД **1** с жесткими *O*-нуклеофилами (алкоголятами в присутствии перекиси водорода) проявилась характерная для тринитрометильных соединений селективность реагирования — реакция шла по пути отщепления нитрогруппы (путь **I**) с образованием 3-метил-2,4-динитро-3-тиолен-1,1-диоксида (**8**) или его соли (**10**) [41, 42]. В отсутствие H_2O_2 реализуются оба направления, приводящие к образованию смеси натриевой соли динитроотиолен-1,1-диоксида и динитроотиофен-1,1-диоксида [36].



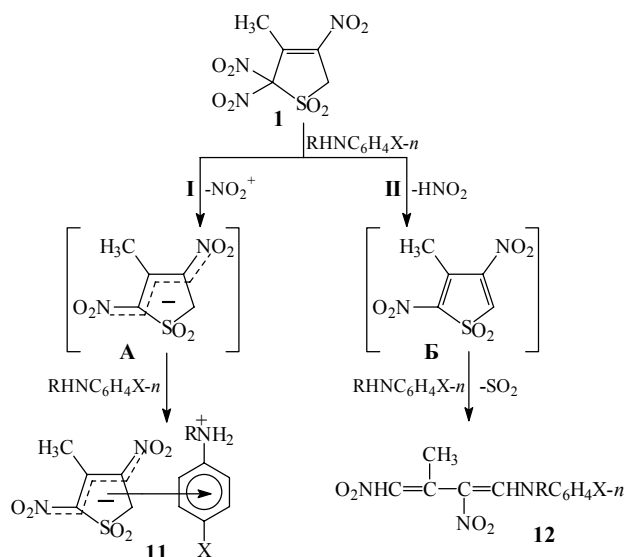
Селективность течения реакции, связанная, по-видимому, с низким потенциалом ионизации нуклеофила, наблюдалась также при взаимодействии ТНТД **1** с третичными жирноароматическими аминами [36, 43]. Образующийся при этом динитроанион (**A**) стабилизируется алкилариламмониевым катионом. Специфика строения продуктов (**11**) заключается в сочетании ионных и донорно-акцепторных взаимодействий между противоионами, о чем свидетельствуют интенсивные полосы переноса заряда при $\lambda_{\text{max}} \sim 480$ нм ($\epsilon \sim 25000$), а также яркая окраска этих высокоплавких веществ.



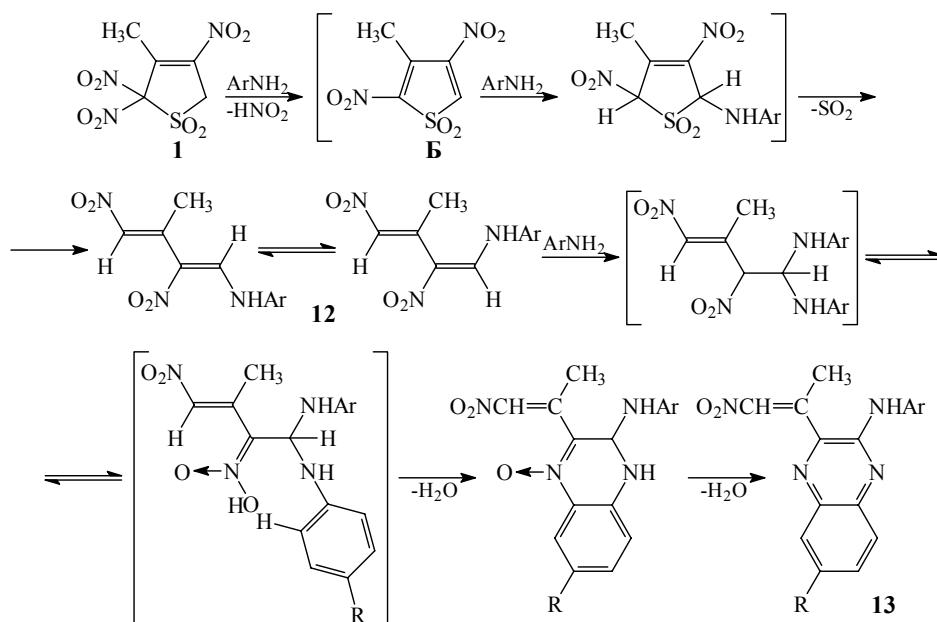
При переходе от третичных к вторичным жирноароматическим аминам наблюдается реализация обоих конкурирующих направлений, и наряду с комплексными солями (**11**) выделяются 1-(*N*-алкил)фениламино-3-метил-2,4-динитро-1,3-бутадиены (**12**) [36, 44]. При этом увеличение объема алкильного заместителя при атоме азота практически не отражается на выходе комплексных солей (**11**), но существенно снижает выход диенов (**12**). Данный факт объясняется, вероятно, тем, что скоростьопределяющей и зависящей от пространственного строения нуклеофила является стадия присоединения амина к динитротифен-1,1-диоксиду (**B**). Мягкие условия десульфонилования, по-видимому, обусловлены термодинамической устойчивостью образующихся нитроенаминовых структур [36].

Наиболее подробно изучено взаимодействие ТНТД **1** с первичными ариламинами [36, 44–46]. Эти реакции протекают исключительно по направлению элиминирования азотистой кислоты и в зависимости от растворителя и заместителя в *n*-положении бензольного кольца приводят к образованию 1-ариламино-3-метил-2,4-динитро-1,3-бутадиенов (**12**) [36, 44, 45] или производных хиноксалина (**13**) [36, 45]. Глубокий анализ обширных экспериментальных данных позволил установить следующие закономерности: при проведении реакции в спиртовом растворе синтез ариламинодинитробутадиенов (**12**) стимулируется электронодонорными заместителями; в реакциях с *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-бутилкарбоксиханилинами наряду с диенами образуются небольшие количества производных хиноксалина (**13**), а в случае взаимодействия с *n*-нитроанилином выделен только замещенный хиноксалин (**13**). Осуществле-

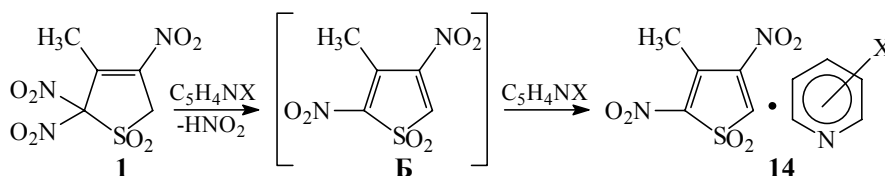
ние реакции в растворе ацетонитрила приводит к синтезу производных хиноксалина (**13**), причем их образованию способствуют электроноакцепторные заместители в *n*-положении бензольного кольца амина.



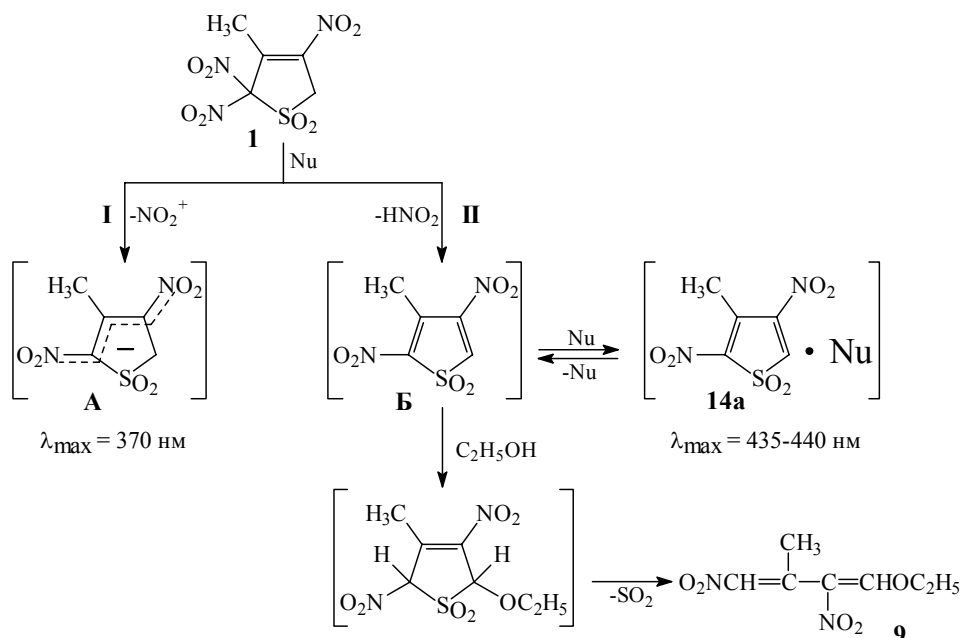
Таким образом, было установлено, что, проходя через этапы элиминирования азотистой кислоты, нуклеофильного присоединения и последующего десульфонирования, взаимодействие ТНТД **1** с первичными ариламином может останавливаться на стадии образования ариламинодинитробутадиенов (**12**) или протекать глубже за счет присоединения второго моля амина и дальнейшей внутримолекулярной гетероциклизации, завершающейся синтезом производных хиноксалина (**13**) [36, 44].



Селективное течение реакции по пути элиминирования азотистой кислоты (**I**) также наблюдалось при взаимодействии ТНТД **1** с гетероциклическими аминами (пиридином и его производными) [47]. Образующийся при этом 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид (**Б**) стабилизируется в виде молекулярного комплекса с азотистым гетероциклом (**14**). Комплексный характер соединений (**14**) подтверждается соответствующими ППЗ при $\lambda_{\max} \sim 440$ нм ($\epsilon \sim 30000$) и наличием слабополюного смещения сигналов всех групп протонов исследуемых веществ [36, 47].



Более поздние исследования реакций ТНТД **1** с гетероциклическими аминами показали, что эффективность реакции комплексообразования и устойчивость образующихся аддуктов в значительной степени определяются природой нуклеофила [48, 49]. Оказалось, что по роли в изучаемой реакции азотсодержащие гетероциклы можно разделить на две группы. В первую вошли производные пиридина и пиримидина, содержащие в различных положениях цикла метильную, карбоксильную или аминогруппы. Эти гетероциклические основания взаимодействуют с ТНТД **1** региоселективно (путь **II**) — они отщепляют азотистую кислоту и формируют с образующимся динитротиофен-1,1-диоксидом (**Б**) устойчивые молекулярные комплексы (**14**), которые легко выделяются в индивидуальном виде и представляют собой ярко окрашенные кристаллические вещества.

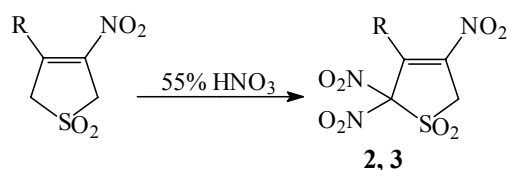


Nu = 3-аминопиридин, 2-амино-5-хлорпиридин, 6-метилурацил, 5,5-диэтилбарбитуровая кислота, 2,2'-бипиридил, хиноксалин, феназин

Представители второй группы — 3-аминопиридин, 2-амино-5-хлорпиридин, 6-метилурацил, 5,5-диэтилбарбитуровая кислота, 2,2'-бипиридил, хиноксалин, феназин — не образуют кристаллических молекулярных комплексов с 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксидом (**Б**). В силу специфики электронного или пространственного строения эти вещества не оказывают избирательного действия на ТНТД **1**. В этом случае направлению **I** сопутствует маршрут **II**, на что указывает проявление в УФ спектрах реакционных растворов как ППЗ (λ_{\max} 435–440 нм) комплексов (**14a**), так и полосы поглощения динитроаниона (**A**) (λ_{\max} 370 нм). Образующиеся в этих реакциях комплексные аддукты (**14a**) неустойчивы; их диссоциация в спиртовом растворе сопровождается алкоксилированием динитротиофен-1,1-диоксида (**Б**), приводящим к синтезу 3-метил-2,4-динитро-1-этокси-1,3-бутадиена (**9**).

2. Аналоги 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида

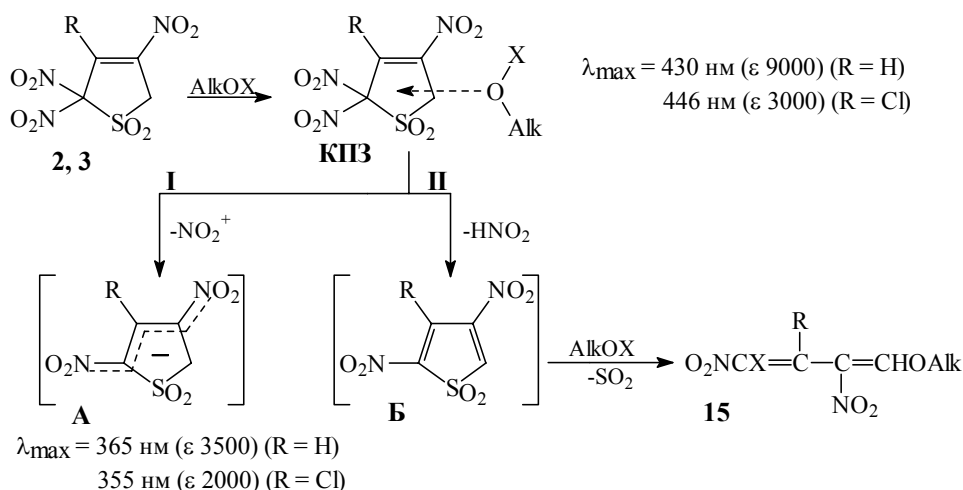
Простейший представитель ряда — незамещенный 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид (ТНТД **2**) и галогенсодержащий — 2,2,4-тринитро-3-хлор-3-тиолен-1,1-диоксид (ТНТД **3**) получены в условиях, близких к синтезу ТНТД **1**, путем нитрования соответствующего нитротиолен-1,1-диоксида 55%-ной азотной кислотой [49–51]. Уменьшение выхода продуктов (**2**, **3**) объясняется, по-видимому, их большей лабильностью и гидрофильностью.



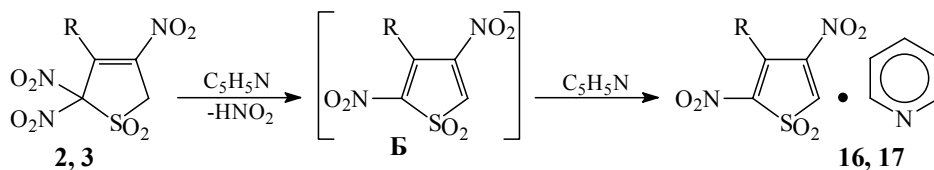
По своим физическим свойствам и спектральным характеристикам ТНТД **2**, **3** оказались близки модельному ТНТД **1** [35, 36]. Наличие дальнего спин-спинового взаимодействия между олефиновым и метиленовыми протонами в спектре ПМР указывает на Δ -3 положение кратной связи в соединении (ТНТД **2**) [49, 50]. Слабопольное смещение сигналов метиленовых протонов ТНТД **2**, **3** по сравнению со значением этого параметра для ТНТД **1** вполне закономерно и свидетельствует об их повышенной СН-кислотности [49–51].

С целью выявления особенностей химического поведения (в сравнении с ТНТД **1**) и установления общих закономерностей реакционной способности изучаемой группы веществ незамещенный 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид (ТНТД **2**) и его хлорсодержащий аналог (ТНТД **3**) вводились в реакции с представителями типичных *O*- и *N*-нуклеофилов — спиртами, пиридином, ариламинами, взаимодействие которых с ТНТД **1** было исследовано ранее [36].

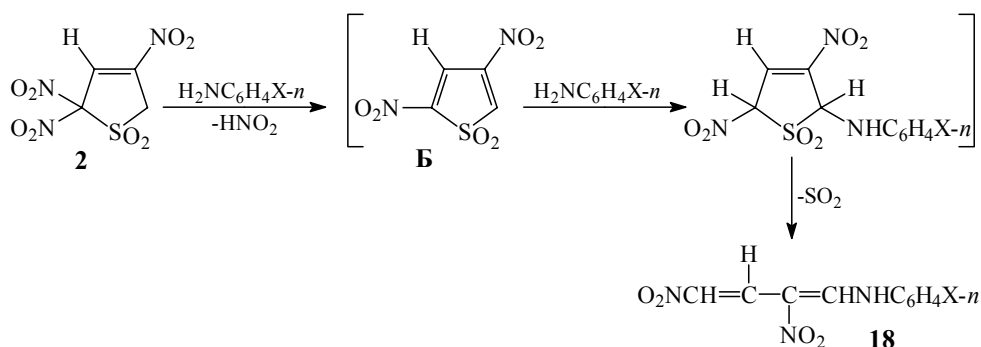
2,2,4-Тринитро-3-тиолен-1,1-диоксиды (ТНТД **2**, **3**), как и ТНТД **1**, активно взаимодействуют со спиртами, о чем свидетельствуют спектральные данные реакционных растворов [49]. Первоначально фиксируемые комплексы с переносом заряда со временем превращаются в соответствующие динитроанионы (**A**) и динитробутадиены (**15**). Большая электронодефицитность ТНТД **2**, **3** обуславливает ускорение процессов трансформации.



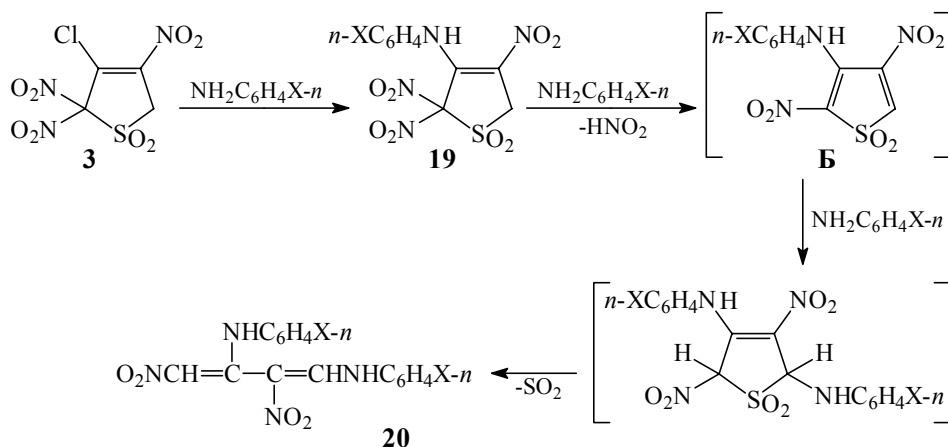
Тринитротииолен-1,1-диоксиды (ТНТД **2, 3**), так же как и метильный аналог (ТНТД **1**), реагируют с пиридином селективно по пути элиминирования азотистой кислоты (путь **II**) с образованием молекулярных комплексов (**16, 17**), в которых в качестве акцептора выступает электронодефицитная система динитротииофендиоксидов (**Б**), а роль донора выполняет пиридин [49, 50].



Реакции ТНТД **2, 3** с представителями протонсодержащих нуклеофилов — ариламинами — не останавливаются на стадии образования 2,4-динитротииофен-1,1-диоксидов (**Б**), а идут глубже. 2,2,4-Тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид (ТНТД **2**) в мягких условиях активно взаимодействует с анилином и толуидином по пути, характерному для ТНТД **1**, в результате чего образуются 1-ариламино-2,4-динитро-1,3-бутадиены (**18**).



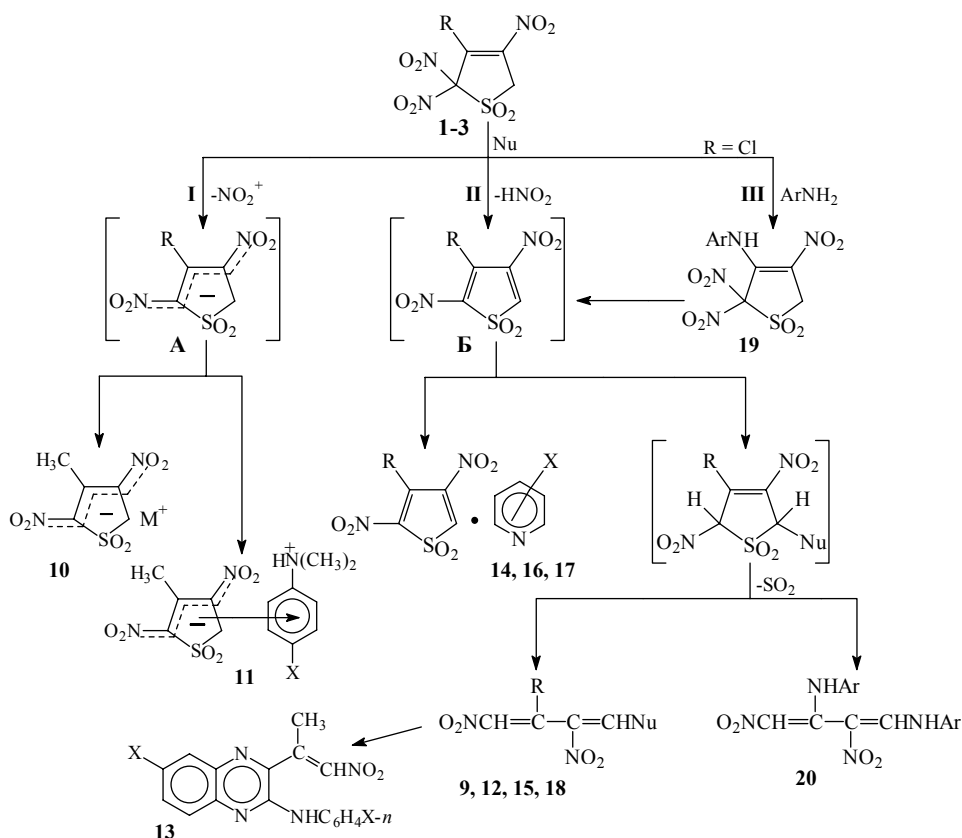
В отличие от ТНТД **1**, **2** взаимодействие 2,2,4-тринитро-3-хлор-3-тиолен-1,1-диоксида (ТНТД **3**) с ариламинами начинается с атаки нуклеофила по β -углеродному атому хлорнитроэтенной группировки (S_NVin) и в зависимости от температурного режима приводит к двум типам продуктов: при -30°C осуществляется замещение атома хлора с образованием 3-ариламино-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов (**19**), а при 0°C происходит серия последовательных превращений, завершающихся образованием 1,3-бис(ариламино)-2,4-динитро-1,3-бутадиенов (**20**).



Анализ исследований по химии 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида и его аналогов (ТНТД **2**, **3**) дает возможность систематизировать выявленные закономерности и представить их в виде единой обобщающей схемы, отражающей химический потенциал данного оригинального ряда гетероциклических полинитропроизводных.

Установлено, что ТНТД **1–3** проявляют себя как типичные тринитрометильные соединения, реагируя по двум конкурирующим направлениям, приводящим к образованию анионов 2,4-динитротииолен-1,1-диоксидов (**А**) и 2,4-динитротииофен-1,1-диоксидов (**Б**). Предпочтительность маршрутов реагирования, специфика и глубина превращений интермедиатов (**А**, **Б**) определяются природой нуклеофила и существенно зависят от его восстановительных свойств.

Нуклеофилы с низким потенциалом ионизации (гидроперекисный анион, третичные жирноароматические амины) взаимодействуют с ТНТД **1** селективно по пути **I** и стабилизируют образующийся динитроанион (**А**) в виде его солей (**10**, **11**). Нуклеофилы, обладающие высоким потенциалом ионизации (спирты, первичные и вторичные ариламины), реагируют с ТНТД **1**, **2** по обоим направлениям, образуя при этом продукты трансформации как динитроанионов, так и 2,4-динитротииофен-1,1-диоксидов.



Пиридин и его аналоги, а также первичные ароматические амины при взаимодействии с ТНТД **1–3** направляют реакцию преимущественно по пути **II**. Образующиеся при этом динитротиофен-1,1-диоксиды (**B**) в присутствии гетероциклических оснований стабилизируются в виде устойчивых молекулярных комплексов (**14, 16, 17**). Под воздействием первичных ариламинов динитротиофен-1,1-диоксиды (**B**) вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с последующим раскрытием цикла, что приводит к синтезу ариламинодинитробутадиенов (**12, 18, 20**), превращающихся в ряде случаев в производные хиноксалина (**13**).

Наличие в молекуле ТНТД **3** хлорнитроэтенного фрагмента обуславливает опережающее протекание реакции S_NVin (путь **III**), что открывает путь синтеза новых замещенных тринитротиолен-1,1-диоксидов — 3-ариламино-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов (**19**) и позволяет получить ранее не известные диаминодинитроалкадиены — 1,3-бис(ариламино)-2,4-динитро-1,3-бутадиены (**20**).

В целом, реакционная способность 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида и его аналогов характеризуется своеобразным сочетанием свойств тринитрометильных соединений со свойствами СН-кислот, нитроалканов, тиолен- и тиофен-1,1-диоксидов, что позволяет рассматривать эти вещества как принципиально новый тип высокоэлектрондефицитных полинитрогетероцикленов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Безменова Т. Э. Химия тиолен-1,1-диоксидов. — Киев, 1981.
2. Новицкая Н. Н., Толстиков Г. А., Журавлева Л. Е., Ломакина С. И. Синтез производных сульфолонов и сульфоланов // Органические соединения серы. — Рига, 1980. Т. 2. С. 157–166.
3. Ефремова И. Е. Синтез, строение и химические превращения 3-хлор-4-нитро-2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов: Дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1987.
4. Ta-Shue Chou, Hsi-Hwo Tso. // Organic preparations and procedures int. 1989. Vol. 21. № 3. P. 257–296.
5. Безменова Т. Э. // Физиологически активные вещества. 1985. Т. 17. С. 3–18.
6. Берестовицкая В. М. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 9. С. 1512–1529.
7. Атовмян Л. О., Ткачев В. В., Атовмян Е. Г., Берестовицкая В. М., Титова М. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. Вып. 10. С. 2312–2319.
8. Поздняков В. П., Ратовский Г. В., Берестовицкая В. М., Чувашев Д. Д., Ефремова И. Е. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 175–185.
9. Васильева М. В. Синтез, строение и нуклеофильные реакции замещенных нитросульфодиенов ряда 2-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида: Дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1986.
10. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Г. Фойера. — М., 1972–1973. Т. 1, 2.
11. Новиков С. С., Швехгеймер Г. А., Севостьянова В. В., Шляпчиков В. А. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. — М., 1974.
12. Перекалин В. В., Сопова А. С., Литина Э. С. Непредельные нитросоединения. — Л., 1982.
13. Nitro Compounds: Recent Advances in Synthesis and Chemistry / Eds. H. Feuer, A. T. Nielsen. — New York, 1990.
14. Perekalin V. V., Lipina E. S., Berestovitskaya V. M., Efremov D. A. Nitroalkenes (Conjugated Nitro Compounds). John Wiley and Sons, 1994.
15. Алтухов К. В., Перекалин В. В. // Усп. химии. 1976. Т. 45. Вып. 11. С. 2050–2076.
16. Seebach D., Colvin E., Lehr F., Weller T. // Chimia. 1979. Vol. 33. № 1. P. 1–18.
17. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. — Л., 1981. С. 227–253.
18. Barrett G. M., Graboski G. G. // Chem. Rev. 1986. Vol. 86. № 5. P. 751–786.
19. Chemistry of Energetic Materials / Eds. G. A. Olah, D. R. Squire. — New York, 1991.
20. Ладъжникова Т. Д., Алтухов К. В., Перекалин В. В. // Синтез, строение и химические превращения органических соединений азота: нитросоединений, аминов и аминокислот: Межвуз. сб. науч. тр. — СПб., 1993. С. 65–83.
21. Ладъжникова Т. Д., Соловьев Н. А., Алтухов К. В., Перекалин В. В., Беркова Г. А. // ЖОрХ. 1988. Т. 24. Вып. 3. С. 644–650.
22. Терпигоров А. Н., Целинский И. В., Макаревич А. В., Фролова Г. М., Мельников А. А. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. Вып. 2. С. 244–254.
23. Терпигоров А. Н., Целинский И. В., Мельников А. А. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. Вып. 2. С. 254–262.
24. Швехгеймер Г. А., Зволинский В. И., Кобраков К. И. // ХГС. 1986. Вып. 4. С. 435–452.
25. Dell'Erba C., Spinelli D., Leandri G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. D. № 10. P. 549.
26. Dell'Erba C., Mele A., Novi M., Petrillo G., Stagnaro P. // Tetrahedron Lett. 1990. № 34. P. 4933–4936.
27. Dell'Erba C., Mele A., Novi M., Petrillo G., Stagnaro P. // Tetrahedron. 1992. Vol. 48. № 21. P. 4407–4418.
28. Blatt A. H., Gross N., Tristram E. W. // J. Org. Chem. 1957. Vol. 22. № 12. P. 1588–1590.
29. Dell'Erba C., Spinelli D., Leandri G. // Gazzetta. 1969. Vol. 99. № 6. P. 535–541.
30. Reinecke M. G., Adickes H. W., Pyun Ch. // J. Org. Chem. 1971. Vol. 36. № 24. P. 3820–3821.
31. Doddi G., Illuminati G., Stegel F. // Tetrahedron Lett. 1973. № 34. P. 3221–3224.

-
32. Paulmier C., Simonin M.-P., Chatrousse A.-P., Terrier F. // *Tetrahedron Lett.* 1973. № 13. P. 1123–1124.
33. Берестовицкая В. М., Титова М. В., Ефремова И. Е., Перекалин В. В. // *ЖОрХ.* 1985. Т. 21. Вып. 11. С. 2463–2464.
34. Берестовицкая В. М. Нитрогетероциклические соединения ряда тиолен-1,1-диоксида и его фосфор- и кремнийсодержащих структурноподобных аналогов: Дис. ... д-ра хим. наук. — Л., 1988.
35. Хлытин А. Л., Ефремова И. Е., Берестовицкая В. М., Гамазин Д. А., Лапшина Л. В. // *ЖОрХ.* 1997. Т. 33. Вып. 10. С. 1596–1597.
36. Хлытин А. Л. Поведение 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида в реакциях с O- и N-нуклеофилами: Дис. ... канд. хим. наук. — СПб., 1996.
37. Gaussian 98, Revision A.3. M. J. Frisch, G. W. Trucks et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
38. Becke A. D. // *Phys. Rev.* 1988. Vol. 38a. P. 3098–3111.
39. Chernyshev V. V., Schenk H. // *Z. Kristallogr.* 1998. Vol. 213. P. 1–3.
40. Хлытин А. Л., Ефремова И. Е., Поздняков В. П., Паперно Т. Я., Берестовицкая В. М. // Тез. докл. XIX Всероссийской конф. по химии и технологии органических соединений серы. — Казань, 1995. С. 148.
41. Ефремова И. Е., Хлытин А. Л., Беркова Г. А., Берестовицкая В. М. // *ЖОрХ.* 1996. Т. 32. Вып. 1. С. 150–151.
42. Glover D. // *J. Org. Chem.* 1964. Vol. 29. № 4. P. 990–991.
43. Берестовицкая В. М., Ефремова И. Е., Хлытин А. Л., Лапшина Л. В. // *ЖОрХ.* 1997. Т. 33. Вып. 8. С. 1258–1259.
44. Берестовицкая В. М., Ефремова И. Е., Беркова Г. А., Хлытин А. Л. // *ЖОрХ.* 2000. Т. 36. Вып. 4. С. 592–598.
45. Пивоваров А. Б., Титова М. В., Берестовицкая В. М., Перекалин В. В. // *ЖОрХ.* 1989. Т. 25. Вып. 1. С. 215–216.
46. Хлытин А. Л., Ефремова И. Е., Берестовицкая В. М. // *ЖОрХ.* 1994. Т. 30. Вып. 9. С. 1434–1435.
47. Берестовицкая В. М., Ефремова И. Е., Хлытин А. Л., Беркова Г. А., Поздняков В. П., Гамазин Д. А. // *ЖОрХ.* 1996. Т. 32. Вып. 1. С. 152–153.
48. Лапшина Л. В., Ефремова И. Е., Берестовицкая В. М., Непомнящая Н. Б. // Синтез, строение и химические превращения органических соединений азота: нитросоединений, аминов и аминокислот: Межвуз. сб. науч. тр. — СПб., 1999. С. 33–39.
49. Лапшина Л. В. Полинитропроизводные тиолен- и тиофен-1,1-диоксидов: пути синтеза и особенности реакционной способности: Дис. ... канд. хим. наук. — СПб., 2000.
50. Ефремова И. Е., Берестовицкая В. М., Лапшина Л. В., Фельгендлер А. В., Непомнящая Н. Б. // *ЖОрХ.* 1998. Т. 34. Вып. 7. С. 1117–1118.
51. Берестовицкая В. М., Ефремова И. Е., Пивоваров А. Б., Лапшина Л. В., Непомнящая Н. Б. // *ЖОрХ.* 1998. Т. 34. Вып. 7. С. 1119–1120.

I. Efremova, L. Lapshina, V. Berestovitskaya

POLY-NITRODERIVATIVES OF THIOLENE-1,1-DIOXIDE

The paper reviews the data on synthesis, structure, and chemical transformations of a new type of polyfunctional heterocyclical derivatives – trinitrothiole-1,1-dioxides. The review presents techniques for obtaining the most available representative of the 2,2,4-trinitrothiole-1,1-dioxide and its analogues. Chemical transformations of trinitrothiole-1,1-dioxides in reactions with O- and N-nucleophiles illustrating a wide spectrum of reaction capacity of this group of heterocycles are described.