

С. В. Амосова, В. И. Гостевская, Г. М. Гаврилова,
В. Н. Нестеров, Ю. Т. Стручков, Л. Н. Ильичева

**ФТОРБЕНЗО-1,4-ТИАЗИНОКСИДЫ НА ОСНОВЕ
БИС(ВИНИЛСУЛЬФИНИЛ)- И БИС(ВИНИЛСУЛЬФОНИЛ)-
ФТОРБЕНЗОЛОВ И 2-АМИНОЭТАНОЛА**

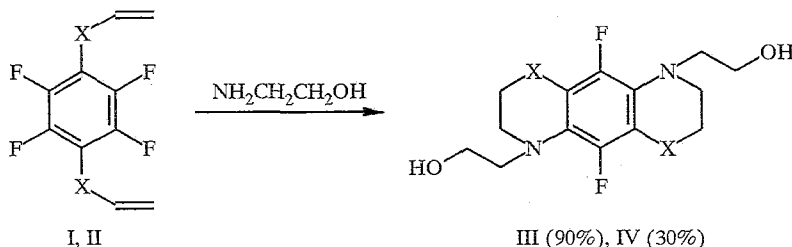
Установлено, что при взаимодействии 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(винилсульфинил)- и 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(винилсульфонил)бензолов с 2-аминоэтанолом в результате реакций нуклеофильного присоединения по активированным двойным связям и замещения атомов фтора бензольного кольца только по аминогруппе 2-аминоэтанола получаются 4,9-ди[(2-гидроксиэтил)]-5,10-дифтор-1,2,3,4,6,7,8,9-октагидробензо[1,2-*b*; 5,4-*b'*]ди-1,4-тиазин-1,6-диоксид и -1,1,6,6-тетраоксид соответственно.

Синтез новых гетероциклических соединений, содержащих различные заместители, в том числе и атомы фтора, а также поиск новых путей построения уже известных остается актуальной задачей для решения не только практических, но и теоретических проблем органической химии [1, 2]. Ранее нами [3] на примере реакции 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(винилсульфонил)бензола (I) с аллиламином было показано, что бис(винилсульфонил)фторбензол, имеющий несколько реакционноспособных центров в одной молекуле, представляет собой удобный объект для конструирования новых гетероциклических систем на основе реакций нуклеофильного присоединения и замещения.

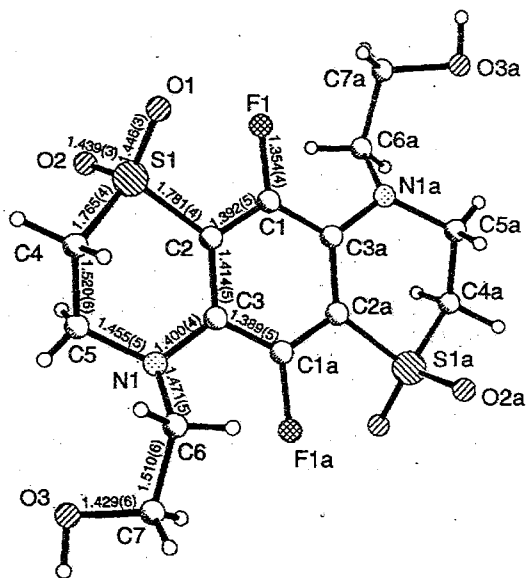
В продолжение этих исследований нами проведено взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(винилсульфонил)бензола (I) и 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(винилсульфинил)бензола (II) с 2-аминоэтанолом в ДМФА или этаноле при 50...55 °С, приводящее к высокоплавким (до 300 °С) кристаллическим веществам желтого цвета.

Если в реакции бис(винилсульфонил)фторбензола I с аллиламином в реакции присоединения по активированному двойному связям и замещении атомов фтора бензольного кольца участвуют оба атома водорода группы NH₂ [3], то в случае взаимодействия с 2-аминоэтанолом можно было ожидать образования продуктов реакции как по амино-, так и гидроксигруппам.

Рентгеноструктурным исследованием было однозначно установлено, что бис(винилсульфонил)фторбензол I с 2-аминоэтанолом образуют продукт нуклеофильного присоединения и замещения атомов фтора только по аминогруппе, имеющий строение III. Гидроксильная группа в этих условиях не вступает в реакцию. Подобным образом протекает и реакция бис(винилсульфинил)фторбензола II с 2-аминоэтанолом, приводящая к диоксиду IV. Строение гетероциклов III и IV подтверждено данными ИК, ЯМР (¹H, ¹³C, ¹⁹F), масс-спектрометрии и элементного анализа.



I, III X = SO₂; II, IV X = SO



Общий вид centrosимметричной молекулы соединения III с длинами связей в симметрически независимой ее части

Следует отметить, что замещение атома фтора на аминогруппу в соединениях I и II осуществляется в более мягких условиях (50...55 °С, ДМФА), чем в 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(винилтио)бензоле (100 °С, ДМФА) [4], что можно объяснить влиянием двух электроноакцепторных групп в бис(винилсульфонил)- (I) и бис(винилсульфинил)фторбензолах (II), облегчающих нуклеофильное замещение.

На рисунке показан общий вид centrosимметричной молекулы III с длинами связей в симметрически независимой ее части.

Валентные углы для соединения III приведены в табл. 1. В данном соединении шестичленные гетероциклы имеют конформацию полукресла: атомы C(4) и C(5), C(4a) и C(5a) выходят из плоскости остальных четырех атомов (плоскости выполняются с точностью +0,019 Å на -0,371 и 0,446 Å, 0,371 и -0,446 Å соответственно). В целом, в молекуле приблизительно плоский фрагмент включает фенильное кольцо и прилежащие к нему атомы S(1), N(1), F(1), а также S(1a), N(1a), F(1a). Гидроксиэтильные заместители

Таблица 1

Валентные углы ω (град.) в молекуле соединения III

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
O(1)—S(1)—O(2)	117,0(2)	C(2)—C(1)—C(3a)	124,9(3)
O(1)—S(1)—C(2)	109,4(2)	S(1)—C(2)—C(1)	117,3(3)
O(2)—S(1)—C(2)	108,2(2)	S(1)—C(2)—C(3)	122,1(3)
O(1)—S(1)—C(4)	110,8(2)	C(1)—C(2)—C(3)	120,6(3)
O(2)—S(1)—C(4)	108,8(2)	N(1)—C(3)—C(2)	124,3(3)
C(2)—S(1)—C(4)	101,5(2)	N(1)—C(3)—C(1a)	121,0(3)
C(3)—N(1)—C(5)	116,4(3)	C(2)—C(3)—C(1a)	114,5(3)
C(3)—N(1)—C(6)	119,3(3)	S(1)—C(4)—C(5)	108,9(3)
C(5)—N(1)—C(6)	116,2(3)	N(1)—C(5)—C(4)	112,9(3)
F(1)—C(1)—C(2)	117,1(3)	N(1)—C(6)—C(7)	112,5(3)
F(1)—C(1)—C(3a)	118,0(3)	O(3)—C(7)—C(6)	109,2(4)

Координаты атомов ($\times 10^4$; для Н — $\times 10^3$) в молекуле соединения III

Атом	x	y	z
S(1)	6262(1)	2099(2)	8425(1)
F(1)	3871(2)	2016(5)	8479(2)
O(1)	5937(2)	-547(5)	8430(2)
O(2)	6021(2)	3405(5)	7450(2)
O(3)	9463(3)	8717(6)	10889(3)
N(1)	7410(2)	5797(6)	10216(2)
C(1)	4415(3)	3552(7)	9236(3)
C(2)	5597(3)	3804(7)	9323(3)
C(3)	6235(3)	5307(7)	10114(3)
C(4)	7728(3)	2491(7)	8959(3)
C(5)	7929(3)	5218(8)	9325(3)
C(6)	8153(3)	5501(7)	11232(3)
C(7)	8766(3)	7931(9)	11609(3)
H(3)	991(6)	979(16)	1133(5)
H(41)	795(4)	146(9)	961(4)
H(42)	810(3)	210(7)	832(3)
H(51)	866(4)	545(9)	952(3)
H(52)	756(3)	614(8)	872(3)
H(61)	869(4)	427(9)	1111(3)
H(62)	771(3)	507(7)	1174(3)
H(71)	817(4)	920(9)	1161(3)
H(72)	916(3)	751(8)	1224(3)

заметно развернуты в разные стороны относительно плоской части молекулы [торсионные углы $C(3)-N(1)-C(6)-C(7)$ $-120,7^\circ$ и $N(1)-C(6)-C(7)-O(3)$ $-59,9^\circ$]. В кристалле межмолекулярные водородные связи $O(3)-H(3)...O(2)$ ($0,5 + x, 1,5 - y, 0,5 + z$) [$O(3)...O(2)$ $2,927(4)$, $O(3)-H(3)$ $0,91(7)$, $H(3)...O(2)$ $2,03(1)$ Å, угол $O(3)-H(3)...O(2)$ $169(3)^\circ$] объединяют молекулы соединения (III) в ленты вдоль направления (111). Остальные геометрические параметры в молекуле соединения III имеют обычные значения [5].

Таким образом, на примере исследованных реакций показано, что бис[винилсульфонил(сульфинил)]фторбензолы I и II являются удобными объектами для получения новых гетероциклических систем при взаимодействии их с бифункциональными нуклеофилами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре Specord 75-IR в тонком слое с KBr. Спектры ЯМР записаны на приборе JEOL FX 90Q, масс-спектры — на спектрометре LKB-2091, энергия ионизирующих электронов 14 эВ, 70 эВ.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы соединения III моноклинные, при -80°C $a = 11,863(2)$ Å, $b = 5,265(3)$ Å, $c = 13,187(4)$ Å, $\beta = 100,48(2)^\circ$, $V = 809,9(9)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,691$ г/см³, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 2$, молекулы III расположены в кристаллографических центрах симметрии. Параметры ячейки и интенсивности 2263 независимых отражений измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре Syntex P21 ($\mu\text{MoK}\alpha$, β -фильтр, $\theta/2\theta$ — сканирование до $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$). Структура расшифрована прямым методом, выявившим все неводородные атомы, и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по 1345 отражениям с $I > 3\sigma(I)$. Все атомы водорода объективно выявлены разностными синтетами и уточнены изотропно. Окончательное значение фактора расходимости $R = 0,049$ ($R_w = 0,049$).

Все расчеты проведены по программе SHELXTL PLUS [6] (версия PC). Координаты атомов даны в табл. 2.

4,9-Ди(2-гидроксиэтил)-5,10-дифтор-1,2,3,4,6,7,8,9-октагидробензо[1,2-*b*; 5,4-*b'*]ди-1,4-тиазин-1,1,6,6-тетраоксид (III). К раствору 3,6 ммоль соединения I в 15 мл ДМФА при 50 °C добавляют 10 ммоль 2-аминоэтанола в 5 мл ДМФА. Перемешивают 5 ч при температуре 50...55 °C. Удаляют растворитель при пониженном давлении, оставшуюся массу выливают в эфир, промывают эфиром, порошок желтого цвета перекристаллизовывают из этанола. Получают 1,35 г (выход 90%) соединения III с $T_{пл}$ 300 °C (этанол). ИК спектр: 1120, 1325 cm^{-1} (ν_{SO_2}). Спектр ПМР (ДМФА- D_6): 3,49...3,88 м. д. сл. м ($NCH_2CH_2SO_2$, NCH_2CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C , м. д.: 126,47 (C^3), 141,94 (C^2), 143,31 (C^1), 57,47 (C^7), 60,72 (C^4), 50,38 (C^5), 48,76 (C^6) (Нумерация атомов C отличается от рекомендуемой правилами ИЮПАК и совпадает с приведенной на рисунке.). Спектр ЯМР ^{19}F (CCl_3F) м. д.: -126,17 с. Масс-спектр, m/e : 412 $[M]^+$. Найдено, %: C 40,47; H 4,39; F 9,21; N 6,79; S 15,00. $C_{14}H_{18}F_2N_2O_6S_2$. Вычислено, %: C 40,57; H 4,29; F 9,46; N 6,52; S 14,61.

4,9-Ди(2-гидроксиэтил)-5,10-дифтор-1,2,3,4,6,7,8,9-октагидробензо [1,2-*b*;5,4-*b'*]ди-1,4-тиазин-1,6-диоксид IV. Соединение получено по методике, описанной выше. Выход 30% (0,4 г), $T_{пл}$ 260 °C (этанол). ИК спектр: 1050 cm^{-1} (ν_{SO}). Спектр ПМР (ДМФА- D_6): 3,24...3,70 м. д. сл. м (NCH_2CH_2SO , NCH_2CH_2O). Масс-спектр, m/e : 380 $[M]^+$. Найдено, %: C 43,61; H 4,69; F 9,94; N 7,05; S 16,21. $C_{14}H_{18}F_2N_2O_4S_2$. Вычислено, %: C 44,20; H 4,77; F 9,99; N 7,36; S 16,82.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-33264).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Реакционная способность полифторароматических соединений / Под. ред. Г. Г. Якобсона. — Новосибирск: Наука, СО. — 1983. — С. 17.
2. Исигава Н. // Соединения фтора. Синтез и применение. — М.: Мир, 1990. — С. 306.
3. Амосова С. В., Гостевская В. И., Гаврилова Г. М., Нестеров В. Н., Стручков Ю. Т. // Изв. АН. Сер. хим. — 1996. — № 2. — С. 430.
4. Амосова С. В., Гостевская В. И., Гаврилова Г. М., Афонин А. В., Торяшинова Д.-С. Д. // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 2416.
5. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. S1.
6. Robinson and Sheldrick G. M. // Crystallographic computing — techniques and new technologies. — Oxford Univ. Press: Oxford, 1988. — P. 366.