

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

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

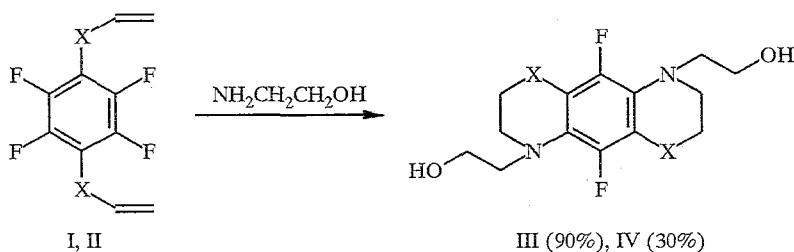
Установлено, что при взаимодействии 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(венилсульфениил)- и 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(венилсульфонил)бензолов с 2-аминоэтанолом в результате реакций нуклеофильного присоединения по активированным двойным связям и замещения атомов фтора бензольного кольца только по аминогруппе 2-аминоэтанола получаются 4,9-ди[(2-гидроксигидрофтор-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.

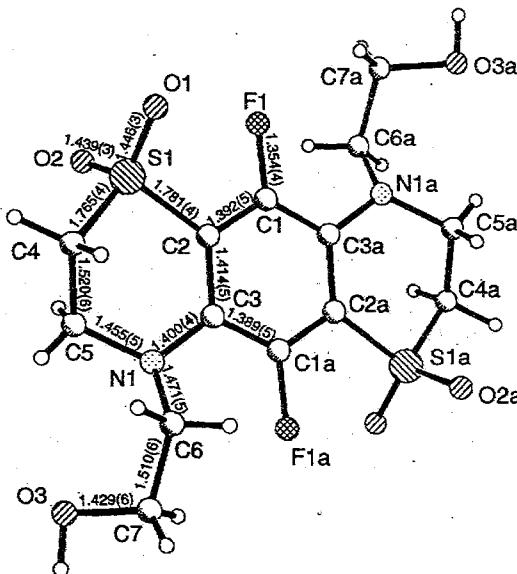
Синтез новых гетероциклических соединений, содержащих различные заместители, в том числе и атомы фтора, а также поиск новых путей построения уже известных остается актуальной задачей для решения не только практических, но и теоретических проблем органической химии [1, 2]. Ранее нами [3] на примере реакции 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(венилсульфонил)бензола (I) с аллиламином было показано, что бис(венилсульфонил)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(венилсульфонил)бензола (I) и 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(венилсульфинил)бензола (II) с 2-аминоэтанолом в ДМФА или этаноле при 50...55 °C, приводящее к высокоплавким (до 300 °C) кристаллическим веществам желтого цвета.

Если в реакции бис(венилсульфонил)фторбензола I с аллиламином в реакции присоединения по активированным двойным связям и замещении атомов фтора бензольного кольца участвуют оба атома водорода группы NH<sub>2</sub> [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(венилсульфонил)фторбензол I с 2-аминоэтанолом образуют продукт нуклеофильного присоединения и замещения атомов фтора только по аминогруппе, имеющей строение III. Гидроксильная группа в этих условиях не вступает в реакцию. Подобным образом протекает и реакция бис(венилсульфинил)фторбензола II с 2-аминоэтанолом, приводящая к диоксиду IV. Строение гетероциклов III и IV подтверждено данными ИК, ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F), масс-спектрометрии и элементного анализа.





Общий вид центросимметричной 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 °C, ДМФА), чем в 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(винилтио)бензоле (100 °C, ДМФА) [4], что можно объяснить влиянием двух электроноакцепторных групп в бис(венилсульфонил)- (I) и бис(венилсульфинил)фторбензолах (II), облегчающих нуклеофильное замещение.

На рисунке показан общий вид центросимметричной 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<sub>(4)</sub> и C<sub>(5)</sub>, C<sub>(4a)</sub> и C<sub>(5a)</sub> 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<sub>(1)</sub>, N<sub>(1)</sub>, F<sub>(1)</sub>, а также S<sub>(1a)</sub>, N<sub>(1a)</sub>, F<sub>(1a)</sub>. Гидроксиэтильные заместители

Таблица 1

Валентные углы  $\omega$  (град.) в молекуле соединения III

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

Таблица 2

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

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
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) ( $0,5 + x$ ,  $1,5 - y$ ,  $0,5 + z$ ) [ $O(3) \dots O(2)$  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  $-80^\circ\text{C}$   $\alpha = 11,863(2)$  Å,  $b = 5,265(3)$  Å,  $c = 13,187(4)$  Å,  $\beta = 100,48(2)^\circ$ ,  $V = 809,9(9)$  Å $^3$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,691$  г/см $^3$ , пространственная группа P2<sub>1</sub>/n,  $Z = 2$ , молекулы III расположены в кристаллографических центрах симметрии. Параметры ячейки и интенсивности 2263 независимых отражений измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре Syntex P2<sub>1</sub> ( $\lambda$  MoK $\alpha$ ,  $\beta$ -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 синтезами и уточнены изотропно. Окончательное значение фактора расходимости  $R = 0,049$  ( $R_w = 0,049$ ).

Все расчеты проведены по программе SHELXTL PLUS [6] (версия РС). 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 °С добавляют 10 ммоль 2-аминоэтанола в 5 мл ДМФА. Перемешивают 5 ч при температуре 50...55 °С. Удаляют растворитель при пониженном давлении, оставшуюся массу выливают в эфир, промывают эфиром, порошок жёлтого цвета перекристаллизовывают из этанола. Получают 1,35 г (выход 90%) соединения III с  $T_{\text{пл}}$  300 °С (этанол). ИК спектр: 1120, 1325  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{SO}_2$ ). Спектр ПМР (ДМФА-D<sub>6</sub>): 3,49...3,88 м. д. сл. м (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, м. д.: 126,47 (C<sup>3</sup>), 141,94 (C<sup>2</sup>), 143,31 (C<sup>1</sup>), 57,47 (C<sup>7</sup>), 60,72 (C<sup>4</sup>), 50,38 (C<sup>5</sup>), 48,76 (C<sup>6</sup>) (Нумерация атомов С отличается от рекомендованной правилами ИЮПАК и совпадает с приведённой на рисунке.). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>3</sub>F) м. д.: -126,17 с. Масс-спектр,  $m/e$ : 412 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 40,47; H 4,39; F 9,21; N 6,79; S 15,00. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. 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),  $T_{\text{пл}}$  260 °С (этанол). ИК спектр: 1050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{SO}$ ). Спектр ПМР (ДМФА-D<sub>6</sub>): 3,24...3,70 м. д. сл. м (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O). Масс-спектр,  $m/e$ : 380 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 43,61; H 4,69; F 9,94; N 7,05; S 16,21. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. 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. Исикава Н. // Соединения фтора. Синтез и применение. — М.: Мир, 1990. — С. 306.
3. Амосова С. В., Гостевская В. И., Гаврилова Г. М., Несторов 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., Торяшина 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.

Иркутский институт органической химии  
СО РАН, Иркутск 664033

Поступило в редакцию 05.06.96