

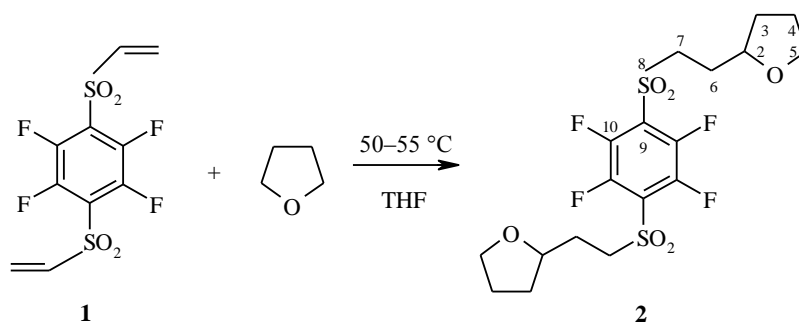
С. В. Амосова, Г. М. Гаврилова, В. И. Гостевская, А. В. Афонин,
И. А. Ушаков^а, С. Ю. Кузнецова^а, В. К. Воронов^а

ВИНИЛСУЛЬФОНИЛФТОРБЕНЗОЛ В РЕАКЦИИ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ*

В реакции 3,6-бис(винилсульфонил)-1,2,4,5-тетрафторбензола с тетрагидрофураном при большом избытке последнего и температуре 50–55 °С образуется продукт гомолитического присоединения 3,6-бис[2-(2-тетрагидрофурил)этилсульфонил]-1,2,4,5-тетрафторбензол. Взаимодействие осуществляется под действием пероксидов – инициаторов радикального процесса, получающихся при аутоокислении тетрагидрофурана.

Ключевые слова: винилсульфонилфторбензол, тетрагидрофуран, гомолитическое присоединение, радикальное инициирование.

В продолжение исследования реакционной способности 3,6-бис(винилсульфонил)-1,2,4,5-тетрафторбензола (**1**) [1, 2] нами обнаружена неожиданная реакция присоединения по обеим его винилсульфонильным группам тетрагидрофурана с образованием нового продукта – 3,6-бис[2-(2-тетрагидрофурил)этилсульфонил]-1,2,4,5-тетрафторбензола (**2**) с выходом 42%.



В литературе имеются сведения о 2-алкилировании тетрагидрофурана октенон-1 [3, 4] и малеиновым ангидридом [5] в условиях радикального инициирования, но данные о взаимодействии тетрагидрофурана с винилсульфонильной группой отсутствуют.

Реакция винилсульфонилтетрафторбензола **1** с тетрагидрофураном происходит при 50–55 °С и большом избытке последнего, играющего также роль растворителя. Соединение **2**, представляющее собой белый высокоплавкий порошок, охарактеризовано данными ИК спектров, а также ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁹F, его состав подтвержден элементным анализом.

* Посвящается академику М. Г. Воронкову в связи с 80-летием.

Согласно имеющимся в литературе сведениям [3–5], указанное взаимодействие можно рассматривать как радикальный процесс, в результате которого за счет отщепления атома водорода из α -положения тетрагидрофурана образуются α -тетрагидрофурильные радикалы, присоединяющиеся по винилсульфонильной группе. Отрыв атома водорода, вероятно, происходит под действием пероксидов – инициаторов радикального процесса, которые могут образовываться из самого тетрагидрофурана, склонного к легкому аутоокислению в присутствии воздуха.

Установлено, что в присутствии перекиси бензоила также образуется соединение **2** (выход 33%), а в присутствии гидрохинона реакция не идет и возвращается исходное соединение **1**. Эти результаты подтверждают гомолитический характер рассматриваемого взаимодействия, хотя, по литературным сведениям, двойная связь в α -винилсульфонах легко вступает в реакции нуклеофильного присоединения [6], а радикальное присоединение для нее не характерно [7, 8].

Строение синтезированного соединения **2** доказано методами ЯМР ^1H и ^{13}C с использованием двумерных экспериментов COSY-90 [9] и HSQC [10]. Кроме того, анализировались одномерные сечения спектра $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC на частотах углерода, что позволило разложить общий спектр ЯМР ^1H на подспектры, соответствующие резонансу протонов при данном атоме углерода [11]. Эти спектры позволили осуществить полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C . Спектр $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY-90 изображен на рис. 1, одномерные сечения спектра HSQC – на рис. 2. Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **2** приведены в таблице.

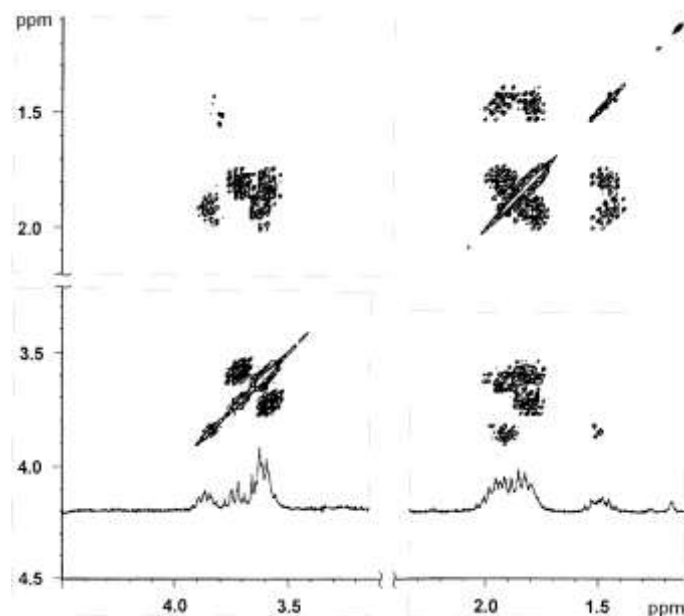


Рис. 1. Спектр 2D ($^1\text{H} - ^1\text{H}$) COSY соединения **2**

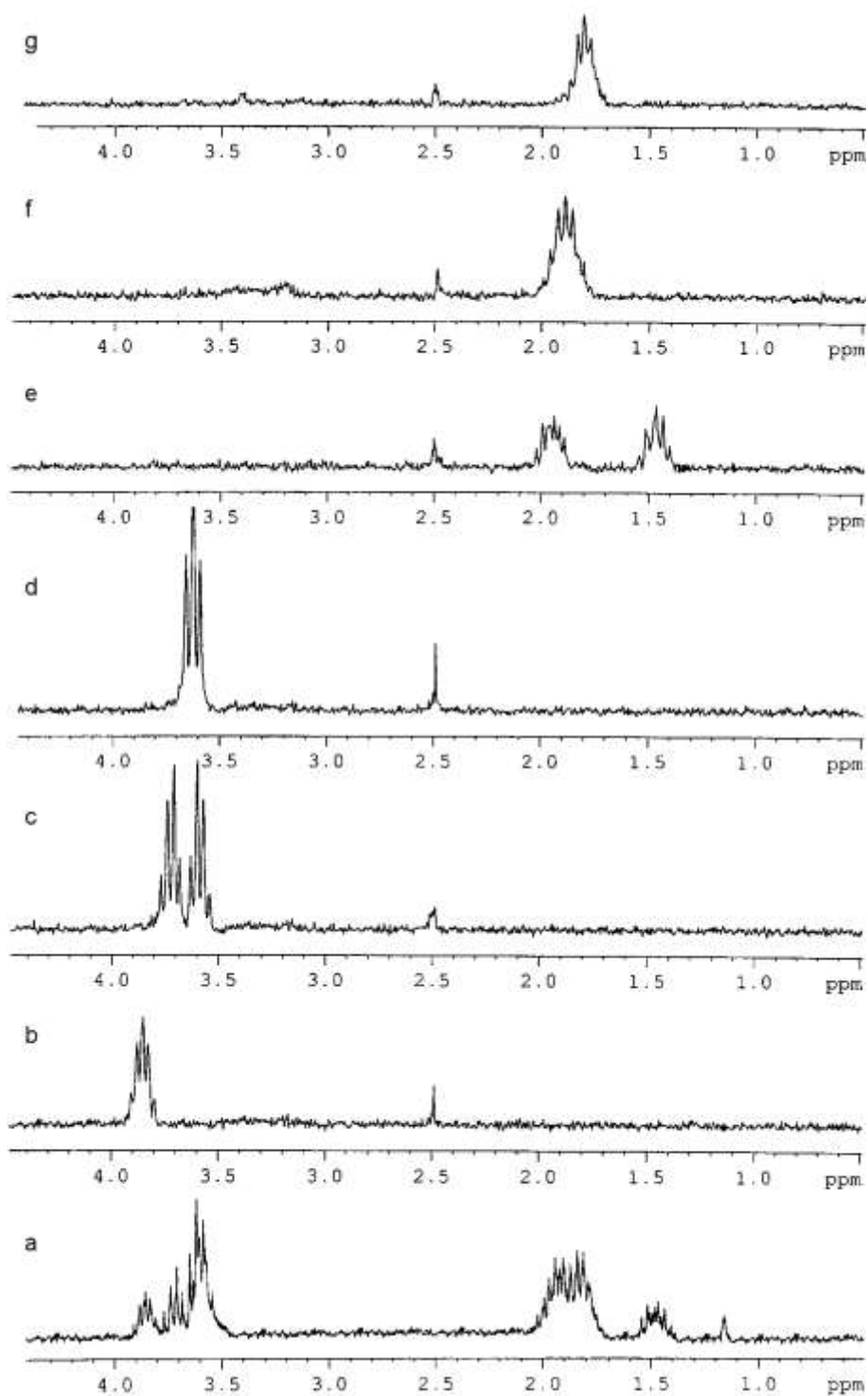


Рис. 2. 1D (^1H) сечения 2D HSQC (^1H - ^{13}C) спектра соединения **2**: *a* – обычный спектр ЯМР ^1H ; сечение при: 76.5 (*b*), 67.2 (*c*), 54.3 (*d*), 30.5 (*e*), 27.2 (*f*), и 25.3 м. д. (*g*)

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединения 2*

H	Химический сдвиг, δ , м. д.	C	Химический сдвиг, δ , м. д.
H-2	3.85	C ₍₂₎	76.16
H-3	1.47	C ₍₃₎	30.53
H-3'	1.95	C ₍₄₎	25.27
H-4	1.80	C ₍₅₎	67.16
H-5	3.58	C ₍₆₎	27.22
H-5'	3.72	C ₍₇₎	54.29
H-6	1.89	C ₍₉₎	130.65
H-7	3.63	C ₍₁₀₎	145.08 ($^1J_{\text{CF}} = 256$ Гц)

* Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: – 132.53 с.

В спектре ЯМР ^{13}C обнаружены шесть сигналов атомов алифатических углеродов. Три сигнала (в области 54–76 м. д.) соответствуют атомам углерода в α -положении к атомам S или O, а три сигнала (в области 25–30 м. д.) – атомам углерода, не связанным с гетероатомами. В спектре ЯМР ^{13}C с использованием J -модуляции [12] проявляется один сигнал третичного атома C₍₂₎ (76.16 м. д.). Спектр HSQC позволил выделить резонанс протона H-2 (3.85 м. д., рис. 2, *b*). В спектре COSY есть кросс-пик между сигналами H-2 и сигналом с δ 1.47 м. д. Последний не имеет кросс-пиков со слабополярными сигналами H-5 и H-7 (рис. 1), значит этот сигнал относится к H-3. Он имеет кросс-пики с сигналами при 1.80 и 1.95 м. д. Из одномерных сечений спектра HSQC при 25.3 и 30.5 м. д. соответственно (рис. 2, *g*, *e*), видно, что δ 1.95 м. д. имеет сигнал H-3', а 1.80 м. д. – два совпадающих сигнала H-4. Следовательно, химические сдвиги C₍₄₎ и C₍₃₎, соответственно, 25.27 и 30.53 м. д. Сигнал с δ 27.22 м. д. принадлежит атому C₍₆₎, поскольку он не связан с гетероатомом. Для сигнала H-2 есть также кросс-пик с сигналом при 1.89 м. д. По одномерному сечению спектра HSQC при 27.2 м. д. можно видеть, что это практически совпадающие сигналы H-6 (рис. 2, *f*). Сигнал с δ 3.72 м. д. имеет кросс-пики с сигналом при 3.58 м. д. и сигналом H-4 при 1.80 м. д. (рис. 1). Из сечения HSQC при 67.2 м. д. следует, что при 3.58 и 3.72 м. д. резонируют протоны H-5 и H-5'. Химический сдвиг сигнала атома C₍₅₎ равен 67.2 м. д. Оставшийся сигнал в спектре ЯМР ^1H при 3.63 м. д. отвечает протонам H-7, а сигнал в спектре ЯМР ^{13}C при 54.3 м. д. – атому C₍₇₎ (рис. 2, *d*). Сигналы в спектре ЯМР ^{13}C с δ 130.65 и 145.08 м. д. относятся к атомам C₍₉₎ и C₍₁₀₎ соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре Bruker IPS 25. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker DPX-250 (250 МГц) в растворах CDCl₃ и DMSO-*d*₆, внутренний стандарт ГМДС. Спектры ЯМР ^{19}F записаны на приборе JEOL FX 90Q (для ^{19}F – 84.25 МГц), внутренний стандарт CF₃C₆H₅, сдвиги пересчитаны относительно CFCl₃.

3,6-Бис[2-(2-тетрагидрофурил)этилсульфонил]-1,2,4,5-тетрафторбензол (2). А. Раствор 1.5 г (4.5 ммоль) соединения **1** в 50 мл тетрагидрофурана выдерживают при 50–55 °С и перемешивании 8 ч, далее при комнатной температуре – 48 ч. Выпавший бесцветный порошкообразный осадок отфильтровывают, промывают этанолом, эфиром, получают 0.6 г соединения **2**. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, твердый остаток промывают этанолом, эфиром, получают еще 0.3 г соединения **2**. Общий выход 0.9 г (42%), т. пл. 224–226 °С. ИК спектр (таблетка KBr), ν , cm^{-1} : 1142 и 1338 (SO_2), 1489 (C–F). Найдено, %: С 45.30; Н 4.64; F 15.78; S 13.32. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{F}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: С 45.56; Н 4.67; F 16.00; S 13.51.

При аналогичной обработке соединения **1** тетрагидрофураном в присутствии гидрохинона (1 вес.%) из реакционной смеси выделяют только исходное соединение **1**.

В. К раствору 1 г (3 ммоль) соединения **1** в 50 мл тетрагидрофурана добавляют 0.02 г (0.09 ммоль) перекиси бензоила. Реакционную массу перемешивают 8 ч при 60–62 °С, далее выдерживают ~16 ч при комнатной температуре. После обработки реакционной смеси, описанной в методике А, получают 0.47 г (33%) соединения **2**. Смесь образцов соединения **2**, полученных по методикам А и В, не дает депрессии температуры плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Амосова, В. И. Гостевская, Г. М. Гаврилова, В. Н. Нестеров, Ю. Т. Стручков, *Изв. АН., Сер. хим.*, 430 (1996).
2. С. В. Амосова, Г. М. Гаврилова, В. И. Гостевская, *ЖОрХ*, **37**, 103 (2001).
3. T. J. Wallace, R. J. Gritter, *J. Org. Chem.*, **26**, 5256 (1961).
4. T. J. Wallace, R. J. Gritter, *J. Org. Chem.*, **27**, 3067 (1962).
5. R. L. L Jacobs, G. G. Ecke, *J. Org. Chem.*, **28**, 3036 (1963).
6. Е. Н. Прилежаева, Дис. д-ра хим. наук, Москва, 1963.
7. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, Р. Я. Толчинская, Н. Г. Старова, *ЖОХ*, **31**, 2496 (1961).
8. C. C. Price, J. Zomlefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 14 (1950).
9. W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **64**, 2229 (1976).
10. L. E. Kay, P. Keifee, T. Saarinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10663 (1992).
11. T. Parella, *Magn. Reson. Chem.*, **36**, 467 (1998).
12. S. L. Patt, J. N. Shoolery, *J. Magn. Reson.*, **46**, 535 (1982).

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Поступило в редакцию 13.03.2001
СО РАН, Иркутск 664033, Россия

^aИркутский государственный технический
университет, Иркутск 664074, Россия
e-mail: amosova@irioch.irk.ru