

Ю.П. Бандера, С.В. Емец, В.М. Тимошенко, Ю.Г. Шермолович

РЕАКЦИИ 1-*n*-ТОЛИЛСУЛЬФОНИЛ-1-ТИОКСО-ПОЛИФТОРАЛКАН-2-ОНОВ С ОЛЕФИНАМИ

Исследованы реакции 1-*n*-толилсульфонил-1-тиоксо-полифторалкан-2-онов с олефинами различной природы. Показано что со стиrolами и алкилвиниловыми эфирами образуются продукты 2+4 циклоприсоединения, а с олефинами, имеющими α -протоны у двойной связи, реакции протекают по ен-механизму. Синтезированы новые фторсодержащие гетероциклы дигидрооксатиинового ряда и исследованы их химические свойства.

Ранее [1, 2] мы сообщали о синтезе первых представителей фторсодержащих тиокарбонильных соединений нового типа — 1-арил(алкил)-сульфонил-1-тиоксо-полифторалкан-2-онов (1). Эти соединения, которые можно рассматривать как продукты окисления эфиров α -кето-полифторалкандитиокарбонных кислот (2) [3], получают при термическом разложении 1-алкил-(арил)сульфонил-1-имидотиополифторалкан-2-онов (3). Они отличаются высокой активностью в реакциях с олефинами и диенами, что позволило нам использовать их для синтеза фторсодержащих гетероциклических соединений новых типов (схема 1).

В реакциях с 1,3-диенами соединения 1 проявляют свойства диенофилов и образуют продукты 2+4 циклоприсоединения с участием тиокарбонильной группы. В то же время соединения 1 являются активными 1,3-гетеродиенами, легко образуя продукты циклоприсоединения со стиrolом и винилбутиловым эфиром. Это позволило нам получить ряд новых фторсодержащих гетероциклических соединений — произ-

водных тииннов (4) [1, 2] и 1,4-оксатииннов (5) [1].

Вместе с тем для тиокарбонильных соединений известна и ен-реакция с олефинами, приводящая к образованию ациклических соединений с новой C–S связью — производных аллилсульфидов [4, 5].

Цель настоящей работы — исследование реакций 1-*n*-толилсульфонил-1-тиоксо-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-она (6) с олефинами различной природы (стиролом, винилэтиловым эфиром, гептеном-1 и циклогексеном) для выяснения возможных направлений их протекания и изучения свойств образующихся продуктов.

При кипячении раствора сульфенамида (7) [2] в хлороформе в присутствии стиrolа или винилэтилового эфира образуются 1,4-оксатиины (8, 9), выделенные в индивидуальном состоянии. Следует отметить, что интерес к химии 1,4-оксатииннов существенно вырос в последнее время, что, по-видимому, вызвано данными о высокой биологической активности соединений этого класса (схема 2) [6].

Оксатиины 8, 9 — кристаллические вещества, устойчивые при хранении на

воздухе длительное время. При действии на оксатиин 8 *m*-хлорнадбензойной кислоты происходит, в зависимости от соотношения реагентов, образование сульфоксида (10) или сульфона (11) (схема 3). Обращает на себя внимание высокая диастереоселективность процесса окисления оксатиина 8 до сульфоксида 10. Молекула сульфоксида 10 содержит два асимметричных атома и, следовательно, можно было ожидать образования двух диастереомеров. Однако наличие только одного набора сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F соединения 10 (см. экспериментальную часть) свиде-

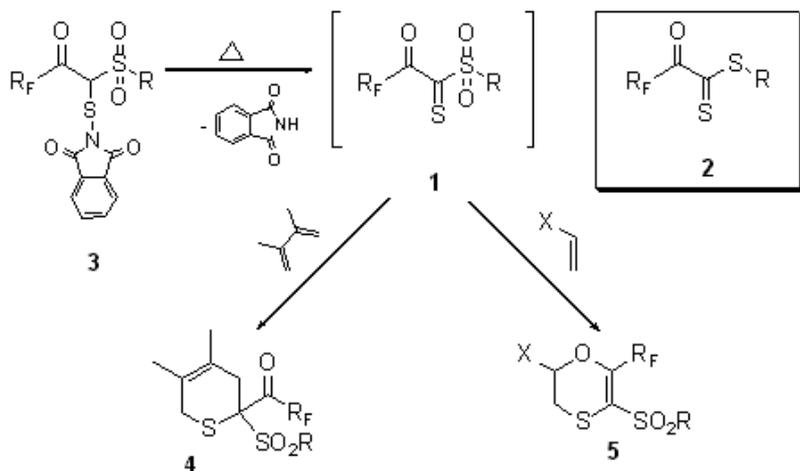


Схема 1.

$\text{R}_F = \text{HCF}_2, \text{H}(\text{CF}_2)_3$; $\text{R} = -\text{CH}_2\text{Ph}$ [1, 2]; $\text{X} = -\text{O}^i\text{Bu}, -\text{Ph}$.

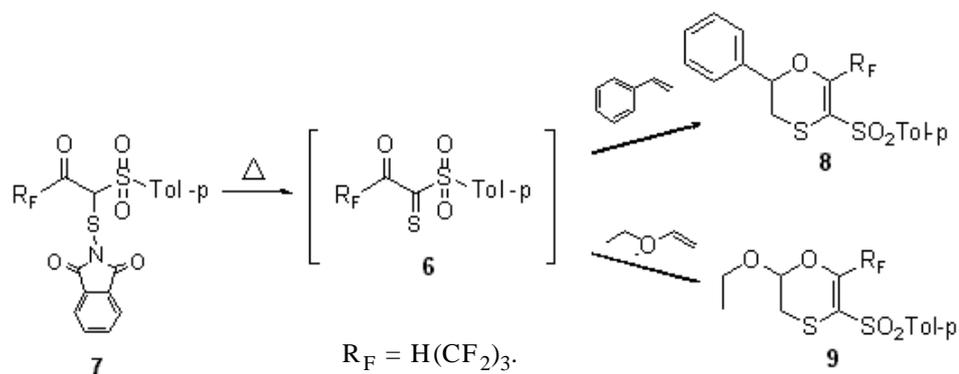


Схема 2.

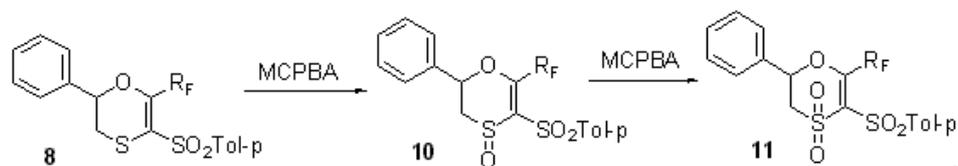


Схема 3.

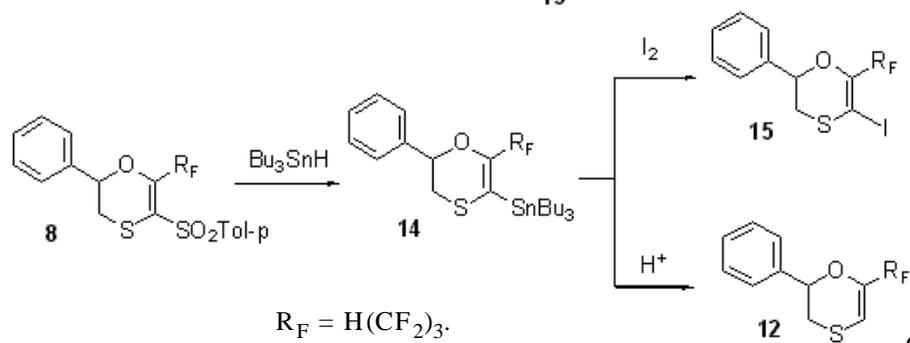
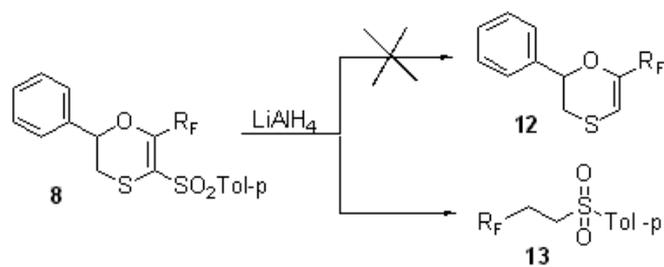


Схема 4.

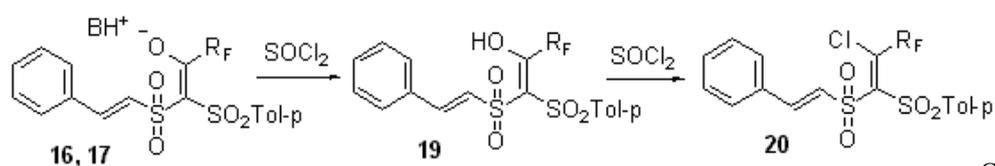
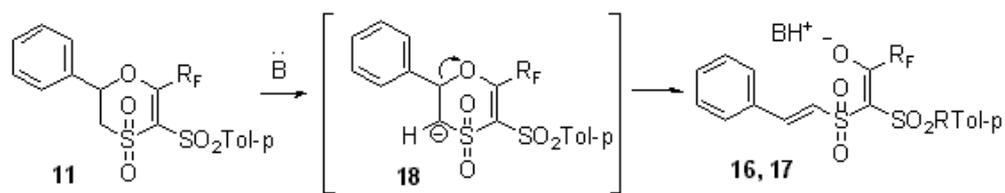
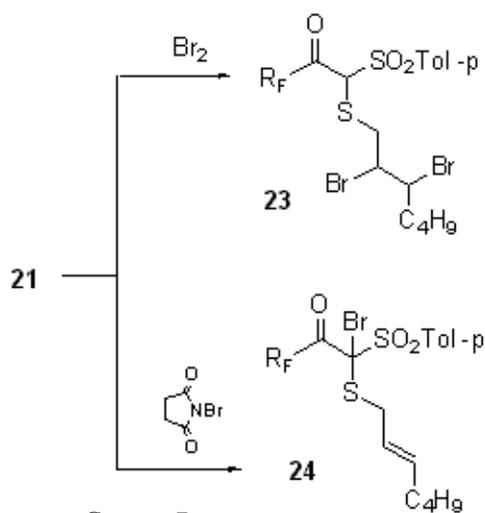
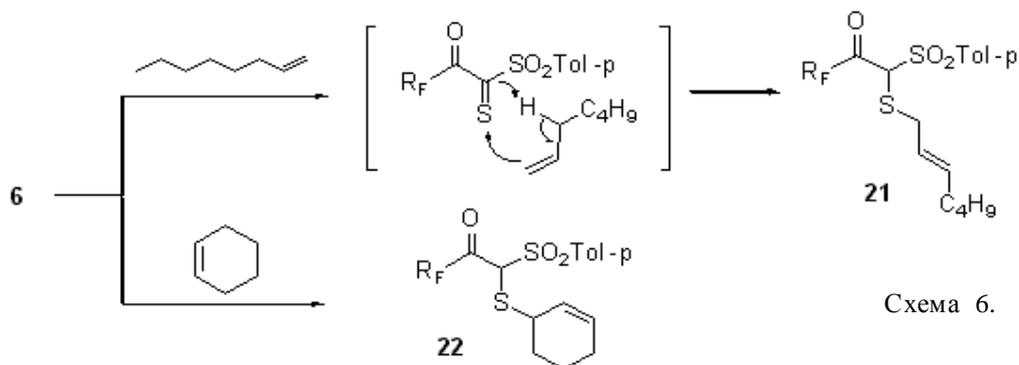


Схема 5.



тельствует об образовании только одного диастереомера. Попытки окисления оксатиина 9 в аналогичных условиях приводят к образованию смеси неидентифицированных продуктов.

Мы исследовали возможность удаления *n*-толуолсульфонильной группы из молекулы 1,4-оксатиина 8 для получения фторсодержащих оксатиinov с другими заместителями в положении 3 цикла. При действии на оксатиин 8 диэтиламина замещение *n*-толуолсульфонильной группы на аминогруппу не происходит даже при длительном нагревании реагентов в бензоле. Попытка восстановления соединения 8 до 1,4-оксатиина (12) действием алюмогидрида лития привела к разрушению цикла 8. Из реакционной смеси с выходом 36 % был выделен сульфон (13). Получить фторсодержащие оксатиины с различными заместителями в положении 3 нам удалось только при радикальной реакции соединения 8 с гидридом трибутиллолова, протекающей в присутствии азо-*bis*(изобутиронитрила). Образующийся в результате реакции 3-трибутилстаннил-1,4-оксатиин (14) превращается в производные 15 или 12 при действии иода или

при гидролизе соляной кислотой соответственно (схема 4).

В отличие от соединения 8 1,4-оксатиин 11 с окисленным эндоциклическим атомом серы легко реагирует с диэтиламином. При этом происходит раскрытие цикла и образование соли енола (16). Аналогичным образом происходит образование соли (17) при действии на оксатиин 11 триэтиламина. Такое протекание реакции, вероятно, связано с превращением карбаниона (18), образующегося в результате отщепления протона от метиленовой группы, активированной соседней SO₂ группой. При действии на соли 16, 17 эквимолярного количества хлористого тионила мы получили енол (19), а при действии избытка хлористого тионила — замещенный хлорэтилен (20) (схема 5).

Соединение 19, насколько можно судить по данным ЯМР- и ИК-спектроскопии, существует в растворе дейтерохлороформа, а в твердом виде — только в енольной форме, что характерно для кетонов с сильными электроакцепторными заместителями [7]. Обращает на себя внимание высокая стереоселективность раскрытия цикла в соединении 11, приводящая к образованию только *транс*-изомеров соединений 16–20, что следует из значений констант спин-спинового взаимодействия протонов группы CH=CH (см. экспериментальную часть).

В отличие от приведенных выше реакций соединение 6 реагирует с 1-гептеном или циклогексеном по схеме ен-реакции, давая 1-(гептен-2-илсульфенил)-1-(*n*-толилсульфенил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-он (21 или 22 соответственно (схема 6)).

Соединение 22 образуется в виде смеси диастереомеров в мольном соотношении 0.82:1, о чем свидетельствует удвоенный набор сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹⁹F (см. экспериментальную часть).

В отличие от енола 19 соединения 21, 22 су-

ществуют в растворе в дейтерохлороформе и в твердом виде только в кетонной форме, что следует из данных ПМР- и ИК-спектроскопии. Например, в спектре ПМР соединения 19 сигнал протона ОН-группы проявляется при 6.04 м.д., а в спектре ПМР соединения 21 сигнал метинового протона наблюдается при 5.16 м.д.

При действии на соединение 21 эквимолекулярного количества брома образуется продукт бромирования двойной С=С связи (23), а при действии N-бромсукцинимидом происходит замещение на бром метинового протона (схема 7).

Образуемое соединение (24) обладает позитивированным атомом брома, что вызвано влиянием электроакцепторных заместителей (ср. [8]) и обуславливает его окислительные свойства. Так, реакция соединения 24 с иодистоводородной кислотой приводит к выделению иода.

Таким образом, в зависимости от природы олефина 1-арилсульфонил-1-тиоксо-полифторалкан-2-оны 1 могут быть использованы для синтеза как новых фторсодержащих гетероциклических, так и ациклических соединений.

Спектры ЯМР измерены на приборе Varian VXR-300 (299.9 МГц для ^1H ЯМР и 282.2 МГц для ^{19}F ЯМР), растворители указаны в таблице. Внутренний стандарт ТМС для ^1H ЯМР и C_6F_6 ($\delta = -162.9$) для ^{19}F ЯМР; химические сдвиги приведены в шкале δ . Масс-спектры измерены на приборе AMD-604 при 70 эВ, ИК-спектры — на приборе UR-20. Для колоночной хроматографии использовался силикагель 70-230, 60А. Выходы, точки плавления, данные элементного анализа приведены в таблице. Все растворители предварительно были осушены и перегнаны согласно стандартным методикам.

5-(n-Толлилсульфонил)-2-фенил-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин (8). К раствору 1 г (1.9 ммоль) соединения 7 в 15 мл CHCl_3 прибавляли 0.21 г (2 ммоль) стирола. Смесь кипятили 3 ч. После охлаждения отфильтровывали выпавший фталимид. Маточник упарили и экстрагировали продукт 10 мл эфира. Нерастворимый фталимид отфильтровывали, эфирный раствор упаривали и закристаллизовывали перемешиванием в гексане. Получили 0.59 г бесцветного кристаллического продукта.

5-(n-Толлилсульфонил)-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2-этокси-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин (9). К раствору 0.7 г (1.3 ммоль) соединения 7 в 10 мл CHCl_3 прибавляли 0.25 г (3.4 ммоль) этилвинилового эфира. Смесь кипятили 3 ч. После охлаждения отфильтровывали выпав-

ший фталимид. Маточник упаривали и экстрагировали продукт 9 мл эфира. Нерастворимый фталимид отфильтровывали, эфирный раствор упаривали и экстрагировали кипящим гексаном 320 мл. После охлаждения отфильтровывали выпавший продукт и перекристаллизовывали из смеси эфир : гексан = 1:5. Получили 0.25 г продукта в виде оранжевого кристаллического вещества.

5-(n-Толлилсульфонил)-2-фенил-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин-4-оксид (10). К раствору 1.5 г (3.1 ммоль) соединения 8 в 18 мл CHCl_3 при интенсивном перемешивании прибавляли порциями 0.66 г 80 %-й *m*-хлорнадбензойной кислоты. При этом наблюдалась небольшая экзотермия. Смесь перемешивали 4 ч. Отфильтровывали выпавшую кислоту, маточник упаривали. Остаток перекристаллизовывали из CCl_4 . Получили продукт в виде бесцветного кристаллического вещества. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 348, 197, 155, 139.

5-(n-Толлилсульфонил)-2-фенил-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин-4,4-диоксид (11). К раствору 0.5 г (1.03 ммоль) соединения 8 в 7 мл CHCl_3 при интенсивном перемешивании прибавляли порциями 0.97 г 80 %-й *m*-хлорнадбензойной кислоты. При этом наблюдалась небольшая экзотермия. Смесь перемешивали 4 ч. Отфильтровывали выпавшую кислоту, маточник упаривали. Остаток перекристаллизовывали из эфира. Получили продукт в виде бесцветного кристаллического вещества. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 450, 359, 295, 167.

2-Фенил-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин (12). К раствору 2 г (3.24 ммоль) соединения 14 в 30 мл C_6H_6 добавили 10 мл концентрированной HCl . Смесь перемешивали 2 ч при нагреве до 70 °С. Бензольный слой промывали водой 2×50, сушили Na_2SO_4 . К высушенному раствору добавляли 0.5 г KF и смесь перемешивали 24 ч. Отфильтровывали KF и упаривали растворитель. Остаток очищали хроматографированием на колонке с силикагелем, элюент — эфир : гексан = 1:9. Собирали фракцию с $R_f = 0.6$. Получили 0.53 г продукта в виде масла.

1-(n-Толлилсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан (13). К суспензии 0.32 г (8.42 ммоль) LiAlH_4 в 10 мл ТГФ при перемешивании, по каплям прибавляли 0.8 г (1.66 ммоль) соединения 8 в 3 мл ТГФ. Смесь перемешивали 24 ч. Добавляли 1 мл H_2O и фильтровали, осадок промывали эфиром. Маточник промывали раствором HCl и H_2O , сушили MgSO_4 . Растворитель упар-

Константы, данные анализа и ЯМР-спектров полученных соединений

| Соединение | $T_{пл}, ^\circ C$ | Выход, % | Элемент | Вычислено | Найдено | Данные ЯМР |
|------------|--------------------|----------|-------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | % | | |
| 8 | 91—93 | 65 | C H S | 49.79 3.34 13.29 | 49.71 3.32 13.20 | ЯМР 1H (CDCl ₃): 2.47 с (3H, CН ₃ Ar), δ_A 3.02, δ_B 3.20 часть ABX (1H, CН _A Н _B , J_{AB} =13.6 Гц), δ_A 3.05, δ_B 3.20 часть ABX (1H, -CН _A Н _B -, J_{AB} =13.6 Гц), 5.18, 5.19 д.д (1H, CН _x , $^3J_{H_AH_X}$ =8.7 Гц) 6.15 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.1 Гц, $^3J_{HF}$ =5.7 Гц), 7.29 д (2H, C ₆ H ₅), 7.36 д (2H, Tol), 7.40 м (3H, C ₆ H ₅), 7.89 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): δ_A -108.85, δ_B -111.01 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =284.3 Гц), δ_A -129.43, δ_B -130.85 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =277.2 Гц), δ_A -138.04, δ_B -139.23 AB (1F, HCF ₂ , J_{AB} =304.0 Гц), δ_A -138.34, δ_B -138.94 AB (1F, HCF ₂ , J_{AB} =304.0 Гц, J_{FH} =52.1 Гц) |
| 9 | 92—94 | 42 | C H S | 42.67 3.58 14.24 | 42.60 3.61 14.27 | ЯМР 1H (CDCl ₃): 1.25 т (3H, 0-Et), 2.45 с (3H, CН ₃ Ar), 2.93 д (2H, -S-CН ₂ -) 3.65-3.75 д.кв (1H, -O-CН ₂ -), 3.87-3.97 д.кв (1H, -O-CН ₂ -), 5.45 д.д (1H, EtO-CН ₂ -, $^3J_{HH}$ =3.3 Гц), 6.23 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.2 Гц, $^3J_{HF}$ =5.8 Гц), 7.33 д (2H, Tol), 7.86 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): δ_A -109.78, δ_B -110.65 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =284.7 Гц), δ_A -129.98, δ_B -130.83 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =274.0 Гц), -138.90 д.м (2F, CF ₂ , J_{FH} =52.2 Гц) |
| 10 | 115—117 | 60 | C H S | 48.19 3.24 12.87 | 48.25 3.26 12.82 | ЯМР 1H (CDCl ₃): 2.46 с (3H, CН ₃ Ar), δ_A 2.97, δ_B 3.48 ABX (2H, CН _A Н _B , J_{AB} =14.7 Гц, $^3J_{AX}$ =1.6 Гц, $^3J_{BX}$ =8.9 Гц), 5.61, 5.62 д.д (1H, CН _x , $^3J_{H_AH_X}$ =1.6 Гц) 6.15 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.0 Гц, $^3J_{HF}$ =5.7 Гц), 7.38 м (4H, Ar), 7.45 д (3H, Ar), 7.89 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): δ_A -110.93, δ_B -111.71 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =285.0 Гц), δ_A -129.37, δ_B -130.01 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =282.0 Гц), δ_A -137.47, δ_B -139.39 AB (1F, HCF ₂ , J_{AB} =312.3 Гц), δ_A -137.66, δ_B -139.16 AB (1F, HCF ₂ , J_{AB} =312.3 Гц, J_{FH} =52.0 Гц) |
| 11 | 164—165 | 57 | C H S | 46.69 3.13 12.46 | 46.66 3.15 12.50 | ЯМР 1H (CDCl ₃): 2.47 с (3H, CН ₃ Ar), δ_A 3.62, δ_B 3.72 ABX (1H, CН _A Н _B , J_{AB} =14.3 Гц, $^3J_{AX}$ =11.8 Гц, $^3J_{BX}$ =1.6 Гц), δ_A 5.95, δ_B 6.0 (1H, CН _x , $^3J_{H_BH_X}$ =1.6 Гц) 6.19 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =51.9 Гц, $^3J_{HF}$ =5.7 Гц), 7.36 м (4H, Ar), 7.47 д (3H, Ar), 8.0 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): δ_A -109.4, δ_B -110.78 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =284.6 Гц), δ_A -126.82, δ_B -129.88 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =281.3 Гц), δ_A -138.09, δ_B -139.50 AB (1F, CF ₂ , J_{AB} =309.0 Гц), δ_A -138.34, δ_B -139.25 AB (1F, HCF ₂ , J_{AB} =312.3 Гц, J_{FH} =51.9 Гц) |
| 12 | — | 50 | C H S | 47.56 3.07 9.77 | 47.50 3.00 9.84 | ЯМР 1H (CDCl ₃): δ_A 3.06, δ_B 3.15 ABX (2H, CН _A Н _B , J_{AB} =13.5 Гц), 5.04, 5.06 д.д (1H, CН _x , $^3J_{H_AH_X}$ =2.2 Гц) 6.0 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.4 Гц, $^3J_{HF}$ =5.6 Гц), 6.1 д (1H, C ₆ H ₅), 7.32 д (1H, C ₆ H ₅), 7.40 м (3H, C ₆ H ₅). ЯМР ^{19}F (CHCl ₃): δ_A -118.69, δ_B -119.36 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =277.0 Гц), -132.08 с (2F, CF ₂) -138.10 д.м (2F, HCF ₂ , J_{FH} =52.4 Гц) |
| 13 | 77—78 | 36 | S | 9.59 | 9.63 | ЯМР 1H (CDCl ₃): 2.48 с (3H, CН ₃ Ar), 2.55 м (2H, CН ₂ CF ₂), 3.30 м (2H, CН ₂ SO ₂), 5.99 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.3 Гц, $^3J_{HF}$ =5.2 Гц), 7.41 д (2H, Tol), 7.82 д (2H, Tol). |

Константы, данные анализа и ЯМР-спектров полученных соединений

| Соединение | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | Выход, % | Элемент | Вычислено | Найдено | Данные ЯМР |
|------------|--------------------------|----------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | % | | |
| 13 | | | | | | ЯМР ^{19}F (CDCl_3): -115.67 с (2F, CF_2), -131.77 с (2F, CF_2), -138.15 д.м (2F, HCF_2 , $J_{\text{FH}}=52.3$ Гц) |
| 14 | — | 44 | C H | 48.64 5.88 | 48.74 5.84 | ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.92 т (9H, CH_3), 1.09 м (6H, CH_2), 1.35 м (6H, CH_2), 1.53 м (6H, CH_2), δ_A 2.96, δ_B 3.15 ABX (2H, CH_2NH , $J_{\text{AB}}=13.0$ Гц), 4.89, 4.92 д.д (1H, CH_x , $^3J_{\text{HАНХ}}=1.6$ Гц) 5.98 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=52.7$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=5.9$ Гц), 7.30 м (2H, C_6H_5), 7.38 м (3H, C_6H_5). ЯМР ^{19}F (CHCl_3): δ_A -112.57, δ_B -113.36 AB (2F, CF_2 , $J_{\text{AB}}=275.3$ Гц), δ_A -131.19, δ_B -131.88 AB (2F, CF_2 , $J_{\text{AB}}=281.0$ Гц), -137.70 д.м (2F, HCF_2 , $J_{\text{FH}}=52.7$ Гц) |
| 15 | — | 59 | I S | 27.94 7.06 | 27.87 7.12 | ЯМР ^1H (CDCl_3): δ_A 2.96, δ_B 3.40 ABX (2H, CH_2NH , $J_{\text{AB}}=13.1$ Гц), 5.10, 5.14 д.д (1H, CH_x , $^3J_{\text{HАНХ}}=1.9$ Гц) 5.97 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=52.4$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=5.7$ Гц), 7.29 д (1H, C_6H_5), 7.32 д (1H, C_6H_5), 7.40 м (3H, C_6H_5). ЯМР ^{19}F (CHCl_3): δ_A -109.51, δ_B -112.27 AB (2F, CF_2 , $J_{\text{AB}}=277.5$ Гц), δ_A -130.74, δ_B -131.67 AB (2F, CF_2 , $J_{\text{AB}}=281.0$ Гц), -138.0 д.м (2F, HCF_2 , $J_{\text{FH}}=52.4$ Гц) |
| 16 | — | 99 | C H N S | 49.06 4.63 2.38 10.91 | 49.10 2.67 2.41 10.88 | ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.24 т (6H, CH_3), 2.32 с (3H, CH_3Ar), 3.0 кв (4H, CH_2CH_3), 6.34 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=53.2$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=6.2$ Гц), 6.46 с (2H, $^+\text{NH}_2$), 7.15 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}=15.3$ Гц) 7.18 д (2H, Tol), 7.28 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}=15.3$ Гц) 7.37-7.42 м (5H, Ph), 7.79 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl_3): -113.37 с (2F, CF_2), -131.90 с (2F, CF_2), -138.20 д.м (2F, HCF_2 , $J_{\text{FH}}=53.2$ Гц) |
| 17 | — | 100 | C H N S | 50.73 5.04 10.40 2.28 | 50.80 5.11 10.34 2.33 | ЯМР ^1H (Ацетон- d_6): 1.34 т (9H, CH_2CH_3), 2.36 с (3H, CH_3Ar), 3.36 кв (6H, CH_2CH_3), 6.68 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=53.4$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=6.4$ Гц), 7.25 д (2H, Tol), 7.33 с (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.39-7.47 м (3H, Ph), 7.59, 7.62 д.д (2H, Ph), 7.98 (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CHCl_3): -113.37 с (2F, CF_2), -131.92 с (2F, CF_2), -138.20 д.м (2F, HCF_2 , $J_{\text{FH}}=53.4$ Гц) |
| 19 | 95-96 | 58 | C H F S | 46.51 3.51 22.07 12.42 | 46.58 3.60 22.12 12.50 | ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.46 с (3H, CH_3Ar), 6.04 с (1H, OH), 6.10 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=52.2$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=5.6$ Гц), 7.14 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}=15.6$ Гц), 7.42 д (2H, Tol), 7.49 м (3H, Ph), 7.59 д (2H, Ph), 7.60 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}=15.6$ Гц), 7.89 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl_3): δ_A -119.79, δ_B -120.31 AB (2F, CF_2 , $J_{\text{AB}}=300.0$ Гц), -130.93 с (2F, CF_2), -137.98 д.м (2F, CF_2 , $J_{\text{FH}}=52.2$ Гц) |
| 20 | 73-74 | 61 | C H S Cl | 45.08 2.84 12.03 6.65 | 45.14 2.89 12.10 6.71 | ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.48 с (3H, CH_3Ar), 6.12 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=52.2$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=5.6$ Гц), 7.20 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}=15.6$ Гц), 7.42 д (2H, Tol), 7.40 д (2H, Tol), 7.50 м (3H, Ph), 7.62 д (2H, Ph), 7.70 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}=15.6$ Гц), 7.86 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl_3): δ_A -114.0, δ_B -114.24 AB (2F, CF_2 , $J_{\text{AB}}=321.5$ Гц), -130.55 с (2F, CF_2), -137.56 д.м (2F, CF_2 , $J_{\text{FH}}=52.2$ Гц) |

| Соединение | $T_{пл}, ^\circ C$ | Выход, % | Элемент | Вычислено | Найдено | Данные ЯМР |
|------------|--------------------|----------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | % | | |
| 21 | — | 88 | C H S | 47.89 4.65 13.46 | 47.90 4.69 13.45 | ЯМР 1H (CDCl ₃): 0.92 т (3H, CH ₃), 1.36 м (4H, CH ₂ -CH ₂), 2.09 кв (2H, CH ₂ CH ₃), 2.48 с (3H, CH ₃ Ar), δ_A 3.27, δ_B 3.60 АВХ (2H, CH ₂ CH ₃ , $J_{AB}=13.0$ Гц, $^3J_{AX}=9.1$ Гц, $^3J_{BX}=6.0$ Гц), 5.16 с (1H, S-CH), 5.29 м (1H, CH=CH), 5.74 м (1H, CH=CH), 6.06 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}=52.2$ Гц, $^3J_{HF}=5.5$ Гц), 7.39 д (2H, Tol), 7.82 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): δ_A -118.81, δ_B -121.01 АВ (2F, CF ₂ , $J_{AB}=321.5$ Гц), -131.40 с (2F, CF ₂), -137.90 д.м (2F, CF ₂ , $J_{FH}=52.2$ Гц) |
| 22 | 73–74 | 80 | C H S | 46.95 3.94 13.93 | 47.0 4.02 13.95 | ЯМР 1H (CDCl ₃): смесь диастереомеров 0.82:1; 1.67 м (1H, CH ₂), 1.78 м (2H, CH ₂), 1.93 м (1H, CH ₂), 2.04 м (2H, CH ₂), 2.48 с (3H, CH ₃ Ar), 3.88 м (0.45H, S-CH), 4.0 м (0.55H, S-CH), 5.09 с (0.45H, S-CH), 5.18 с (0.55H, S-CH), 5.64 д.м (0.55H, CH=CH, $^3J_{HH}=10$ Гц), 5.69 д.м (0.45H, CH=CH, $^3J_{HH}=10$ Гц), 5.92 д.м (1H, CH=CH, перекрыв. С сигналами HCF ₂ -группы), 6.08 т.т (0.55H, HCF ₂ , $^2J_{HF}=52.2$ Гц, $^3J_{HF}=5.3$ Гц), 6.09 т.т (0.45H, HCF ₂ , $^2J_{HF}=-52.2$ Гц, $^3J_{HF}=5.3$ Гц) 7.38 д (2H, Tol), 7.83 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): смесь диастереомеров δ_A -118.09, δ_B -121.19 АВ (2F, CF ₂ , $J_{AB}=293.5$ Гц), δ_A -118.2, δ_B -120.65 АВ (2F, CF ₂ , $J_{AB}=293.5$ Гц), -131.39 с (2F, CF ₂), -137.97 д.м (2F, CF ₂ , $J_{FH}=52.2$ Гц) |
| 23 | 79–80 | 48 | Br I | 25.11 10.08 | 25.00 10.01 | ЯМР 1H (CDCl ₃): смесь диастереомеров 1:1; 0.94 д.т (3H, CH ₃), 1.38 м (3H, CH ₂ CH ₂), 1.61 м (1H, CH ₂), 1.82 м (1H, CH ₂), 2.49 с (3H, CH ₃ Ar), 3.77–4.01 м, смесь АВХ систем (3H, HC-Br, S-CH ₂ -CHBr), 4.5 м (1H, HC-Br), 5.30 с (0.5H), 5.42 с (0.5H), 6.056 т.т (0.5H, HCF ₂ , $^2J_{HF}=52.2$ Гц, $^3J_{HF}=5.5$ Гц), 6.062 т.т (0.5H, HCF ₂ , $^2J_{HF}=-52.2$ Гц, $^3J_{HF}=5.5$ Гц), 7.40 д (2H, Tol), 7.80 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): δ_A -118.97, δ_B -120.09 АВ (2F, CF ₂ , $J_{AB}=288.7$ Гц), -130.96 с (2F, CF ₂), -137.84 д.м (2F, CF ₂ , $J_{FH}=52.2$ Гц) |
| 24 | — | 73.5 | C H S Br | 41.09 3.81 11.55 14.39 | 41.08 3.88 11.50 14.43 | ЯМР 1H (CDCl ₃): 0.90 т (3H, CH ₃), 1.33 м (4H, CH ₂ -CH ₂), 2.05 кв (2H, CH ₂ CH ₃), 2.48 с (3H, CH ₃ Ar), δ_A 3.62, δ_B 3.77 дублет АВ систем (2H, CH ₂ -CH=CH, $J_{AB}=11.5$ Гц, $^3J_{HH}=7.5$ Гц), 5.43 м (1H, CH=CH), 5.79 м (1H, CH=CH), 6.18 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}=52.3$ Гц, $^3J_{HF}=5.6$ Гц), 7.38 д (2H, Tol), 7.95 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (C ₆ H ₆): δ_A -108.87, δ_B -109.40 АВ (2F, CF ₂ , $J_{AB}=298.0$ Гц), -128.87 с (2F, CF ₂), -136.27 д.м (2F, CF ₂ , $J_{FH}=52.3$ Гц) |

ривали и остаток перекристаллизовывали из гексана. Получили продукт в виде бесцветного кристаллического вещества. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20$ %): 334, 155, 91.

5-(три-н-Бутилстаннил)-6-(1,1,2,2,3,3-гекса-

фторпропил)-2-фенил-2,3-дигидро-[1,4]-оксатин (14). Раствор 0.715 г (1.48 ммоль) соединения 8 и 0.06 г AIBN (азо-бис(изобутиронитрил)) в 9 мл толуола нагрели до 100 °С и в токе сухого аргона при перемешивании добавляли, по

каплям 0.52 г (1.78 ммоль) три-*n*-бутилового гидрида. Смесь кипятили еще 6 ч. Упарили досуха растворитель и остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент — CHCl_3 . Собирали фракцию с $R_f=0.9$. Получили 0.4 г продукта в виде масла.

5-Иод-2-фенил-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-[1,4]-оксадин (15). К раствору 0.28 г (0.45 ммоль) соединения 14 в 3 мл CHCl_3 добавили 0.115 г I_2 (0.45 ммоль). Смесь перемешивали 10 ч, разбавили 10 мл CHCl_3 , промыли водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, сушили Na_2SO_4 . Хлороформ упарили, остаток растворили в 8 мл C_6H_6 и добавили 0.3 г KF . Смесь перемешивали 24 ч, отфильтровали и упарили. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент — эфир : гексан = 1:9. Собирали фракцию с $R_f=0.8$. Получили 0.12 г продукта в виде масла.

*Диэтиламинная соль 1-(*n*-толилсульфонил)-1-(2-фенил-етенсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-ола (16)*. К раствору 0.1 г (0.19 ммоль) соединения 11 в 15 мл CHCl_3 прибавили 0.014 г (0.19 ммоль) диэтиламина. Смесь перемешивали 1 ч. Упаривали растворитель и получали 0.1 г соли в виде прозрачной стекловидной массы. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 449, 295, 167.

Аналогично была получена триэтиламинная соль (17). Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 450, 315, 295, 167.

*1-(*n*-Толілсульфонил)-1-(2-фенил-етенсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-ол (19)*. К раствору 0.57 г (0.97 ммоль) соединения 16 в 6 мл CHCl_3 добавили 0.115 г (0.97 ммоль) хлористого тионила. Раствор перемешивали 15 ч и выпаривали растворитель. Остаток растворяли в C_6H_6 и отфильтровывали гидрохлорид триэтиламина. Маточник упаривали и продукт закристаллизовывали перемешиванием в гексане. Получили 0.29 г продукта в виде бесцветного кристаллического вещества.

*1-(*n*-Толілсульфонил)-1-(2-фенил-етенсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафтор-2-хлорпентан (20)*. К раствору 0.475 г (0.92 ммоль) соединения 17 в 6 мл CHCl_3 добавили 0.22 г (1.85 ммоль) хлористого тионила. Раствор кипятили 2 ч. Растворитель упаривали и остаток экстрагировали C_6H_6 , фильтровали и затем упаривали досуха. Продукт экстрагировали кипящим гексаном 320 мл. После охлаждения отфильтровывали выпавший продукт. Получили 0.3 г в виде бесцветного кристаллического вещества. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 167, 155, 103.

*1-(Гептен-2-илсульфенил)-1-(*n*-толилсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-он (21)*. К раствору 5 г (9.52 ммоль) соединения 7 в 50 мл CHCl_3 добавили 1.9 г (19.35 ммоль) гептена-1. Смесь кипятили при перемешивании 3.5 ч. После охлаждения отфильтровывали фталимид и упаривали досуха. Остаток экстрагировали 20 мл эфира и отфильтровывали нерастворимый фталимид. Маточник упаривали и экстрагировали продукт 50 мл кипящего гексана. Гексан упаривали и получали 4 г продукта в виде прозрачного масла. ИК-спектр (ν , cm^{-1} , KBr): 1730 ($\text{C}=\text{O}$).

*1-(*n*-Толілсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафтор-1-(2-циклогексенілсульфенил)-пентан-2-он (22)*. К раствору 3 г (5.71 ммоль) соединения 7 в 40 мл HCl_3 добавили 0.763 г (8.57 ммоль) циклогексена. Смесь кипятили при перемешивании 3 ч. После охлаждения отфильтровывали фталимид и упаривали досуха. Остаток экстрагировали 15 мл эфира и отфильтровывали нерастворимый фталимид. Маточник упаривали и экстрагировали продукт кипящим гексаном 4×15 мл. После охлаждения экстрактов отфильтровывали выпавший продукт в виде бесцветного кристаллического вещества. Получили 2.1 г. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 460, 335, 278. ИК-спектр (ν , cm^{-1} , KBr): 1740 ($\text{C}=\text{O}$).

*1-(2,3-Дибромгептилсульфенил)-1-(*n*-толилсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-он (23)*. К раствору 0.315 г (0.66 ммоль) соединения 21 в 3 мл C_6H_6 прибавили 0.11 г (0.66 ммоль) брома в 2 мл C_6H_6 . Смесь перемешивали 4 ч. Упарили растворитель и продукт перекристаллизовывали из гексана. Получили 0.2 г продукта в виде бесцветного кристаллического вещества. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 155, 139, 97, 91.

*1-Бром-1-(2-гептилсульфенил)-1-(*n*-толилсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-он (24)*. К раствору 1.75 г (3.6 ммоль) соединения 21 в 15 мл сухого CCl_4 при интенсивном перемешивании добавили 1.11 г (6.23 ммоль) *N*-бромсукцинимид. Смесь перемешивали 20 ч. Отфильтровали выпавший сукцинимид, маточник упарили. Продукт экстрагировали 15 мл горячего гексана. Гексан упаривали и получили 1.5 г продукта в виде прозрачного масла. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 155, 97, 91.

РЕЗЮМЕ. Досліджено реакції 1-*n*-толілсульфоніл-1-тіоксо-поліфторалкан-2-онів з олефінами різної природи. Показано, що зі стиrolами і алкілвініловими ефірами утворюються продукти 2+4 циклопрієднання,

а з олефінами, які містять α -протони біля подвійного зв'язку, реакції протікають по *сн*-механізму. Синтезовано нові фторовмісні гетероцикли дигідрооксатіінового ряду і досліджено їхні хімічні властивості.

SUMMARY. Reactions of 1-*p*-tolylsulphonyl-1-thiooxy-polyfluoroalkane-2-ones with olefins of various nature were studied. The reactions with styrenes and alkylvinylethers give 2+4 cycloaddition products; with olefins having α -protons at C=C double bond, the *en*-reactions are realized. New fluorocontaining dihydrooxathiin heterocycles were obtained and their chemical properties were investigated.

1. *Yemets S.V., Bandera Yu.P., Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G.* // J. Fluor. Chem. -2002. -**115**. -P. 175—181.
2. *Bandera Yu.P., Yemets S.V., Timoshenko V.M., Neste-*

- renko A.M. et al.* // Ibid. -2003. -**123**. -P. 197—205.
3. *Shermolovich Yu.G., Timoshenko V.M., Listvan V.V., Markovsky L.N.* // Mendeleev Commun. -1998. -**6**. -P. 245—246.
4. *Metzner P.* // Synthesis. -1992. -**12**. -P. 1185—1199.
5. *Metzner P., Thuillier A.* // Sulfur Reagents in Organic Synthesis. -London: Acad. press, 1994.
6. *Hassal K.A.* // The Biochemistry and Uses of Pesticides: structure, metabolism, mode of action, and uses in crop protection, 2ed. -Weinheim; New York; Bazel; Cambridge: VCH, 1990.
7. *Беккер Р.А., Меликян Г.Г., Дяткин Б.Л., Кнунянц И.Л.* // Журн. орган. химии. -1975. -**11**. -С. 2370—2372.
8. *Bekker R.A., Knunyants I.L.* // Chem. Rev., Soviet Scientific Rev., Section B. / Ed. M.E. Volpin. -Amsterdam: Harwood Acad. Publ. GmbH., 1984. -**5**. -P. 347—397.
9. *Зефуров Н.С.* // Механизмы гетеролитических реакций. -М.: Наука, 1976. -С. 113—120.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 11.09.2004

УДК 547.771+547.867

М.К. Братенко, В.О. Черноус, М.В. Вовк

СИНТЕЗ 2-АРИЛ-7-ФЕНИЛПИРАЗОЛО[3,4-*d*][1,2]ОКСАЗИН-4(2H)-ОНИВ

Взаємодією 1-арил-3-бензоїлпіразол-4-карбонових кислот з гідроксиламіном отримані оксими відповідних феніл-[3-(4-карбокси)-піразоліл]кетонів, внутрішньомолекулярна циклізація яких під дією тіонілхлориду приводить до утворення 2-арил-7-фенілпіразоло[3,4-*d*] [1,2]оксазин-4(2H)-онів.

Похідні піразолу з орто-розміщеними карбонільною та алкоксикарбонільною функціями є структурними аналогами 1,4-дикарбонільних сполук і знаходять застосування в хімії гетероциклів. На їх взаємодії з гідразинами побудований метод отримання таких біологічно важливих конденсованих систем як піразоло[3,4-*d*]піридазини [1—4]. Описано застосування з цією метою етилових естерів 3(5)-формілпіразол-4-карбонових кислот [5] та 3(5)-ацилпіразол-4-карбонових кислот [6—9]. В той же час самі 3-ацилпіразол-4-карбонові кислоти були синтезовані порівняно недавно [10] і також видаються перспективними синтез-блоками для розроблення підходів до мало-вивчених або невідомих раніше конденсованих піразоловмісних сполук. Один із таких запропонованих нами підходів базується на первинній модифікації кетонної групи в оксимну з подальшою її циклоконденсацією з карбоксильною групою. З цією метою була вивчена реакція 1-арил-3-бензоїл-4-піразолкарбоно-

вих кислот (I а–г) з гідроксиламіном.

Оскільки описаний раніше [10] метод синтезу сполук типу I окисненням відповідних 1-арил-3-бензоїл-4-формілпіразолів перманганатом калію у водно-піридиновому середовищі приводив до цільових продуктів з виходами 34—54 %, а також був непридатний для альдегідів, які містять метильні групи в арильному заміснику, ми опрацювали нову методику селективного окиснення формільної групи у водному ацетоні, яка дозволила підвищити вихід кислот I а–г до 66—76 %.

Знайдено, що нагрівання сполук I а–г з гідрохлоридом гідроксиламіну в 50 %-му водному етанолі в присутності Na_2CO_3 протягом 1 год з високими виходами дає оксими (II а–г), будова яких узгоджується з результатами вимірів спектрів ЯМР¹H. Останні відзначаються наявністю подвоєних сигналів практично однакової інтенсивності, що свідчить про їх існування в умовах запису спектрів (розчин ДМСО-*d*₆) у вигляді суміші Z і E-ізо-

© М.К. Братенко, В.О. Черноус, М.В. Вовк, 2005