

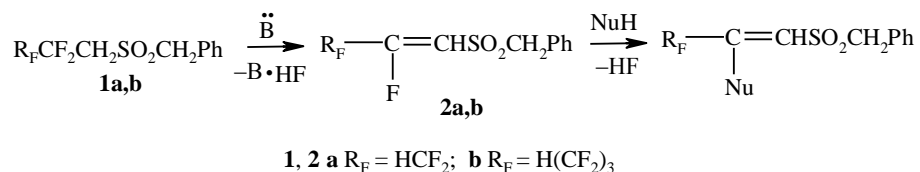
В. М. Тимошенко, Я. В. Николин, А. Н. Чернега,
Э. Б. Русанов, Ю. Г. Шермолович

СИНТЕЗ
4-БЕНЗИЛСУЛЬФОНИЛ-5-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-*v*-ТРИАЗОЛОВ
ИЗ 1,1-ДИГИДРОПОЛИФТОРАЛКИЛБЕНЗИЛСУЛЬФОНОВ

При взаимодействии 1,1-дигидрополифторалкилбензилсульфонов с NaN₃ или триметилсилилазидом в присутствии третичных аминов образуются аммониевые соли 4-бензилсульфонил-5-полифторалкил-*v*-триазолов. Предложена схема реакции, заключающаяся в участии каталитических количеств азид-иона в циклизации промежуточно образующихся винилазидов в триазолы. Проведено рентгеноструктурное исследование соли 4-бензилсульфонил-5-(*ω*-Н-гексафторпропил)-*v*-триазола и 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана.

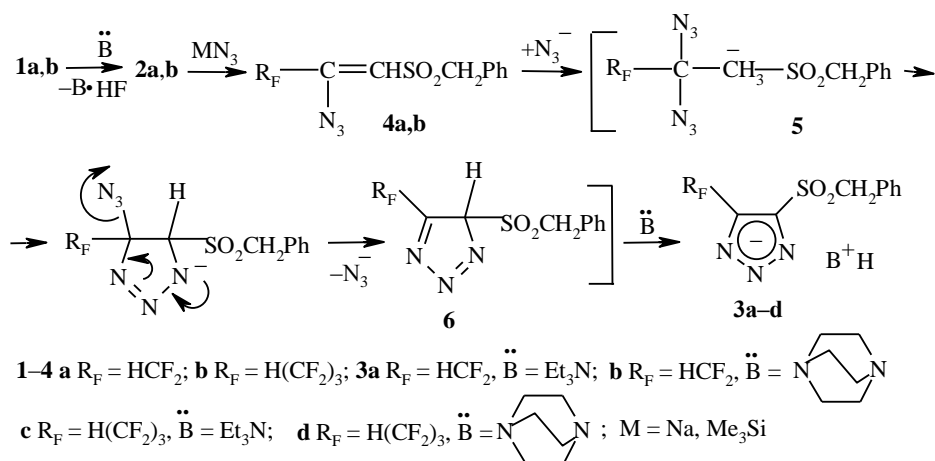
Ключевые слова: 4-бензилсульфонил-5-полифторалкил-*v*-триазол, 1,1-дигидрополифторалкилсульфон.

1,1-Дигидрополифторалкилбензилсульфоны **1a,b** являются эффективными реагентами для синтеза фторсодержащих винилсульфонов, енаминов, иминов, кетонов, пиразолов [1–3]. В основе их синтетического использования лежит реакция дегидрофторирования под действием оснований, приводящая к образованию реакционноспособных фторвинилбензилсульфонов **2a,b**, легко взаимодействующих с такими нуклеофильными реагентами, как аммиак, амины, гидразины [3].



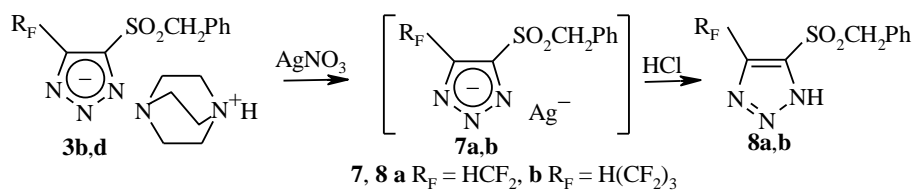
В настоящей работе мы исследовали реакции сульфонов **1a,b** с триметилсилилазидом и NaN₃ и нашли, что в присутствии третичных аминов (триэтиламина или 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана) образуются триалкиламмониевые соли 4-бензилсульфонил-5-полифторалкил-*v*-триазолов **3a–d**.

Вполне уместно предположить, что в этом случае, как и в случае реакций сульфонов **1a,b** с другими нуклеофилами [2, 3], вначале образуются винилфториды **2a,b**, реагирующие затем с азидом. Циклизация получающихся при этом винилазидов **4a,b** в присутствии основания и приводит к конечным солям **3a–d**. Для подтверждения этого предположения мы синтезировали винилазиды **4a,b** реакцией винилфторидов **2a,b** с триметилсилилазидом. Винилазиды **4a,b** получены также и при непродолжительном кипячении суспензии, содержащей эквимольные количества сульфона **1a,b**, Et₃N и 15% мольный избыток NaN₃, в бензоле.



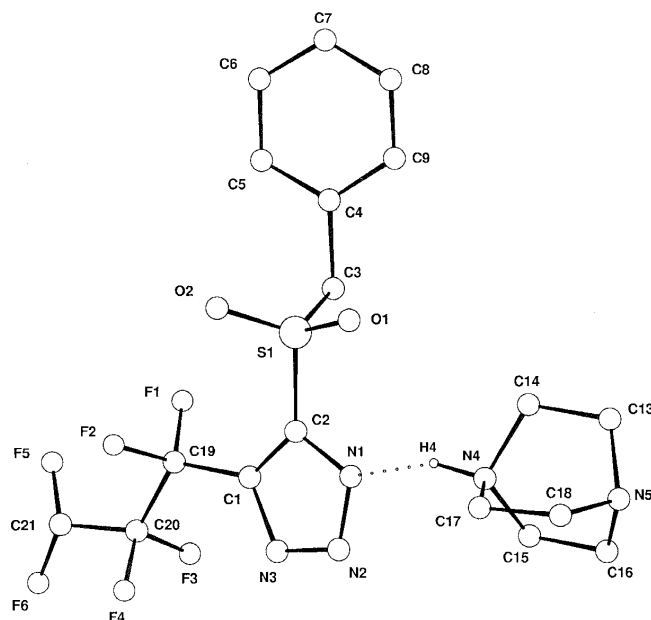
Согласно литературным данным, циклизация в триазолы не является характерной для винилазидов [4]. Однако в соответствии с предположениями, высказанными в работе [5], такая циклизация может реализовываться при наличии в молекуле винилазида электроноакцепторных заместителей у атомов углерода связи C=C. Соединения **4a,b** отвечают этому условию, однако даже продолжительное нагревание их с третичными аминами не приводит к образованию солей триазолов **3a–d**. Последние образуются только при добавлении каталитических количеств (5% мольных) триметилсилилазида или NaN₃ к эквимольной смеси винилазидов **4a,b** и третичного амина. Этот факт позволил нам предложить схему протекания реакции, заключающуюся в том, что молекула винилазида **4a,b** способна присоединять азид-анион, появляющийся в реакционной смеси при добавлении NaN₃ или триметилсилилазида (в последнем случае в результате частичного гидролиза). Образующийся карбанион **5** циклизуется до соединения **6**, превращающегося в соль **3a–d** под действием оснований. Подобная схема циклизации карбаниона, содержащего в α-положении азидную группу [6], хорошо объясняет каталитическую роль азид-иона.

Соли **3a,c** – вязкие жидкости, растворимые в бензоле. Соли триазолов и 1,4-дизабицикло[2,2,2]октана **3b,d** – кристаллические вещества, плохо растворимые в бензоле. При действии на триэтиламониевые соли **3a,c** бензольного раствора 1,4-дизабицикло[2,2,2]октана происходит обмен аммониевого катиона. Растворимость соединений **3a–d** в воде зависит от длины полифторалкильного заместителя. Соли **3a,b** с дифторметильным заместителем хорошо растворяются в воде, тогда как соли **3c,d** плохо растворимы (последняя очищена нами кристаллизацией из воды). Соединения **3a–d** являются солями сильных органических NH-кислот **8a,b**, которые были выделены в свободном состоянии путем последовательных превращений солей **3b,d** в соли серебра **7a,b** и обработки последних соляной кислотой.



Определение pK_a соединения **8b** дало значение 2.00, т. е. кислотность этого соединения на 3–4 порядка превышает кислотность других известных триазолов с электрооакцепторными заместителями [7, 8].

Строение соли **3d** было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Общий вид катиона и аниона **3d** показан на рисунке, их основные геометрические параметры приведены в табл. 1.



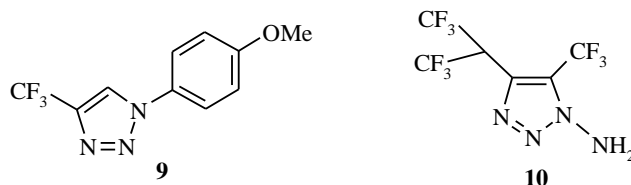
Общий вид катиона и аниона соединения **3d**

Таблица 1

Основные длины связей d и валентные углы ω в соли **3d**

| Связь | d , Å | Угол | ω , град. |
|-------------------------------------|-----------|--|------------------|
| S ₍₁₎ –O ₍₁₎ | 1.432(5) | O ₍₁₎ –S ₍₁₎ –O ₍₂₎ | 117.3(3) |
| S ₍₁₎ –O ₍₂₎ | 1.417(6) | O ₍₁₎ –S ₍₁₎ –C ₍₂₎ | 107.4(3) |
| S ₍₁₎ –C ₍₂₎ | 1.749(5) | O ₍₂₎ –S ₍₁₎ –C ₍₂₎ | 108.5(3) |
| S ₍₁₎ –C ₍₃₎ | 1.774(7) | O ₍₁₎ –S ₍₁₎ –C ₍₃₎ | 108.5(4) |
| N ₍₁₎ –N ₍₂₎ | 1.334(7) | O ₍₂₎ –S ₍₁₎ –C ₍₃₎ | 110.3(3) |
| N ₍₁₎ –C ₍₂₎ | 1.334(8) | C ₍₂₎ –S ₍₁₎ –C ₍₃₎ | 104.0(3) |
| N ₍₂₎ –N ₍₃₎ | 1.321(8) | N ₍₂₎ –N ₍₁₎ –C ₍₂₎ | 107.8(5) |
| N ₍₃₎ –C ₍₁₎ | 1.351(9) | N ₍₁₎ –N ₍₂₎ –N ₍₃₎ | 110.2(5) |
| N ₍₄₎ –C ₍₁₄₎ | 1.490(8) | N ₍₂₎ –N ₍₃₎ –C ₍₁₎ | 106.9(6) |
| N ₍₄₎ –C ₍₁₅₎ | 1.494(9) | C ₍₁₄₎ –N ₍₄₎ –C ₍₁₅₎ | 108.1(6) |
| N ₍₄₎ –C ₍₁₇₎ | 1.486(9) | C ₍₁₄₎ –N ₍₄₎ –C ₍₁₇₎ | 108.7(6) |
| N ₍₅₎ –C ₍₁₃₎ | 1.464(9) | C ₍₁₅₎ –N ₍₄₎ –C ₍₁₇₎ | 109.8(6) |
| N ₍₅₎ –C ₍₁₆₎ | 1.474(8) | C ₍₁₃₎ –N ₍₅₎ –C ₍₁₆₎ | 108.3(5) |
| N ₍₅₎ –C ₍₁₈₎ | 1.447(9) | C ₍₁₃₎ –N ₍₅₎ –C ₍₁₈₎ | 109.3(6) |
| C ₍₁₎ –C ₍₂₎ | 1.368(9) | C ₍₁₆₎ –N ₍₅₎ –C ₍₁₈₎ | 109.2(6) |
| C ₍₁₎ –C ₍₁₉₎ | 1.477(11) | N ₍₃₎ –C ₍₁₎ –C ₍₂₎ | 107.9(6) |
| C ₍₃₎ –C ₍₄₎ | 1.508(9) | N ₍₃₎ –C ₍₁₎ –C ₍₁₉₎ | 119.5(7) |
| | | C ₍₂₎ –C ₍₁₎ –C ₍₁₉₎ | 131.9(7) |
| | | S ₍₁₎ –C ₍₂₎ –N ₍₁₎ | 119.5(5) |
| | | S ₍₁₎ –C ₍₂₎ –C ₍₁₎ | 133.4(5) |
| | | N ₍₁₎ –C ₍₂₎ –C ₍₁₎ | 107.2(5) |
| | | S ₍₁₎ –C ₍₃₎ –C ₍₄₎ | 111.5(4) |

Центральный триазольный гетероцикл N₍₁₋₃₎C_{(1)C₍₂₎} планарный (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости не превышают 0.002 Å), бензольное кольцо C₍₄₋₉₎ образует с этой плоскостью двугранный угол 21.1°. Длины связей и валентные углы в гетероцикле N₍₁₋₃₎C_{(1)C₍₂₎} близки соответствующим значениям, найденным в молекулах **9** [9] и **10** [10]. Геометрические параметры группировки –SO₂CH₂Ph обычные [11, 12].



Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{экв}}$ в структуре **3d**

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$ |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| S ₍₁₎ | 0.29075(11) | 0.2138(3) | 0.56210(6) | 0.0547 |
| O ₍₁₎ | 0.3692(3) | 0.108(1) | 0.53573(18) | 0.0757 |
| O ₍₂₎ | 0.2679(4) | 0.4311(9) | 0.5461(2) | 0.0817 |
| N ₍₁₎ | 0.3916(4) | 0.094(1) | 0.6496(2) | 0.0569 |
| N ₍₂₎ | 0.3974(4) | 0.1229(12) | 0.7026(2) | 0.0716 |
| N ₍₃₎ | 0.3289(5) | 0.2587(12) | 0.7184(2) | 0.0732 |
| N ₍₄₎ | 0.5322(4) | –0.210(1) | 0.62170(19) | 0.0487 |
| N ₍₅₎ | 0.6456(4) | –0.5321(9) | 0.6147(2) | 0.0561 |
| C ₍₁₎ | 0.2781(5) | 0.3181(13) | 0.6739(3) | 0.0667 |
| C ₍₂₎ | 0.3180(4) | 0.2147(12) | 0.6309(2) | 0.0483 |
| C ₍₃₎ | 0.1870(5) | 0.0434(13) | 0.5564(3) | 0.0634 |
| C ₍₄₎ | 0.1466(4) | 0.0416(13) | 0.4998(2) | 0.0545 |
| C ₍₅₎ | 0.0869(4) | 0.2075(13) | 0.4819(3) | 0.0611 |
| C ₍₆₎ | 0.0496(5) | 0.2019(17) | 0.4293(3) | 0.0778 |
| C ₍₇₎ | 0.0735(6) | 0.0308(18) | 0.3964(3) | 0.0798 |
| C ₍₈₎ | 0.1325(6) | –0.1299(16) | 0.4145(3) | 0.0808 |
| C ₍₉₎ | 0.1702(5) | –0.1289(13) | 0.4651(3) | 0.0652 |
| C ₍₁₃₎ | 0.5730(5) | –0.5405(13) | 0.5713(3) | 0.0635 |
| C ₍₁₄₎ | 0.5075(5) | –0.3418(13) | 0.5729(3) | 0.0641 |
| C ₍₁₅₎ | 0.5218(5) | –0.3553(14) | 0.6696(3) | 0.0670 |
| C ₍₁₆₎ | 0.5949(6) | –0.5372(13) | 0.6663(3) | 0.0661 |
| C ₍₁₇₎ | 0.6339(6) | –0.1342(14) | 0.6180(4) | 0.0871 |
| C ₍₁₈₎ | 0.6996(5) | –0.3295(12) | 0.6110(3) | 0.0690 |
| C ₍₁₉₎ | 0.2043(8) | 0.4923(18) | 0.6776(4) | 0.1196 |
| C ₍₂₀₎ | 0.1817(9) | 0.5765(19) | 0.7338(5) | 0.1331 |
| C ₍₂₁₎ | 0.1330(11) | 0.769(2) | 0.7380(5) | 0.4113 |
| F ₍₁₎ | 0.1270(5) | 0.4283(19) | 0.6501(4) | 0.2115 |
| F ₍₂₎ | 0.2353(7) | 0.6915(13) | 0.6541(3) | 0.1832 |
| F ₍₃₎ | 0.1479(6) | 0.3970(15) | 0.7616(3) | 0.1821 |
| F ₍₄₎ | 0.2600(8) | 0.6538(15) | 0.7585(4) | 0.2001 |
| F ₍₅₎ | 0.0608(12) | 0.757(4) | 0.7085(5) | 0.3784 |
| F ₍₆₎ | 0.1082(13) | 0.810(2) | 0.7869(4) | 0.2863 |
| H ₍₄₎ | 0.485(6) | –0.118(13) | 0.626(3) | 0.07(2) |

В кристалле соединения **3d** катион и анион объединены посредством весьма прочной [13] водородной связи $N_{(1)}\cdots H_{(4)}-N_{(4)}$. Основные геометрические параметры этой связи: $N_{(1)}\cdots N_{(4)}$ 2.783(8), $N_{(1)}\cdots H_{(4)}$ 1.92(8), $N_{(4)}-H_{(4)}$ 0.87(8) Å, $N_{(1)}-H_{(4)}-N_{(4)}$ 168(5)°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H , ^{19}F и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Varian-VXR-300 с рабочими частотами 299.943, 282.203 и 75.43 МГц соответственно. Внутренние стандарты – тетраметилсилан и гексафторбензол (–162.9 м. д. относительно CCl_3F). Контроль за протеканием реакций проводили методом спектроскопии ЯМР ^{19}F . ИК спектры сняты на приборе UR-20. Константу ионизации определяли методами спектрофотометрического и рН-титрования при $\lambda = 227$ нм, используя спектрофотометры СФ-16, Spexord UV-vis и рН-метр ЭВ-74 [14]. Оба метода дают совпадающие результаты. Значение константы при 20 °С и ионной силе 0.1 (KCl) составляет: $pK_a = 2.00 \pm 0.03$. Анионная форма соединения **8b** имеет в УФ спектре слабо выраженные максимумы поглощения при $\lambda = 212$ и 217 нм, $\epsilon = 1.5 \cdot 10^4$, молекулярная форма – при $\lambda < 212$ нм. Обе формы в области 250–270 нм имеют 4 малоинтенсивных максимума поглощения, $\epsilon = 150$ –250.

2-Азидо-1-бензилсульфонил-3,3-дифторпропен-1 (4a). Суспензию 0.54 г (2 ммоль) сульфона **1a**, 0.28 мл (2 ммоль) Et_3N и 0.15 г (2.3 ммоль) NaN_3 в 10 мл бензола кипятят 3 мин, охлаждают и промывают 2×5 мл H_2O . Сушат $CaCl_2$, растворитель упаривают, оставшееся маслянистое вещество растворяют в 20 мл смеси гексан–эфир, 4 : 1, и оставляют на 12 ч при –20 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, получают 0.31 г (56%) соединения **4a**. Т. пл. 87–89 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2170 (N_3). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): 7.32–7.45 (5H, м, C_6H_5); 6.10 (1H, т, $^2J_{HF} = 53.1$, HCF_2); 5.77 (1H, т, $^4J_{HF} (trans) = 1.0$, $CH=$); 4.42 (2H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): –117.71 (2F, д, $^2J_{FH} = 53.1$, CF_2H). Найдено, %: S 11.45; N 15.38. $C_{10}H_9F_2N_3O_2S$. Вычислено, %: S 11.73; N 15.38.

2-Азидо-1-бензилсульфонил-3,3,4,4,5,5-гексафторпентен-1 (4b). А. Получают аналогично соединению **4a** из 0.74 г (2 ммоль) сульфона **1b**, 0.28 мл (2 ммоль) Et_3N и 0.15 г (2.3 ммоль) NaN_3 в 10 мл бензола. Время кипячения 15 мин. После упаривания бензола получают медленно кристаллизующееся масло. Выход 0.65 г (87%).

Б. К раствору 0.7 г (2 ммоль) винилфторида **2b** в 15 мл бензола добавляют по каплям раствор 0.23 г (2 ммоль) триметилсилилазида в 5 мл бензола и смесь выдерживают 8 ч при 40 °С. Растворитель упаривают, в остатке – соединение **4b**. Выход количественный. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 2150 (N_3). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): 7.40 (5H, м, C_6H_5); 6.05 (1H, с, $CH=$); 6.01 (1H, т. т, $^2J_{HF} = 52.0$, $^3J_{HF} = 5.4$, HCF_2); 4.45 (2H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): –114.58 (2F, с, CF_2); –129.98 (2F, с, CF_2); –137.48 (2F, д, $^2J_{FH} = 52.0$, CF_2H). Найдено, %: S 8.56; N 11.21. $C_{12}H_9F_6N_3O_2S$. Вычислено, %: S 8.59; N 11.26.

Соль 4-бензилсульфонил-5-диформетил- ν -триазола и 1,4-дизабицикло[2,2,2]-октана (3b) и 4-бензилсульфонил-5-диформетил- ν -триазол (8a). К нагретому до 80 °С раствору 0.54 г (2 ммоль) сульфона **1a** и 0.45 г (4 ммоль) 1,4-дизабицикло[2,2,2]октана в 10 мл бензола добавляют раствор 0.28 мл (2.1 ммоль) триметилсилилазида в 2 мл бензола и после охлаждения до 20 °С смесь перемешивают 8 ч. Растворитель медленно упаривают, получают маслянистое кристаллическое вещество, которое быстро промывают 5 мл холодной воды. Получают 0.28 г (36%) соединения **3b**, т. пл. 133–135 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): 11.28 (1H, уш, NH); 7.21–7.32 (3H, м, C_6H_5); 7.02–7.10 (2H, м, C_6H_5); 6.87 (1H, т. т, $^2J_{HF} = 55.0$, HCF_2); 4.45 (2H, с, CH_2SO_2); 3.04 (12H, с, NCH_2). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): –112.10 (2F, д, $^2J_{FH} = 55.0$, CF_2H). Найдено, %: S 8.41; N 17.82. $C_{16}H_{21}F_2N_5O_2S$. Вычислено, %: S 8.32; N 18.17.

К водному маточному раствору от промывки соединения **3b** добавляют раствор 0.6 г $AgNO_3$, выпавший осадок Ag-соли **7a** отфильтровывают, промывают на фильтре 2×5 мл воды и растворяют в 30 мл CH_3CN . Раствор фильтруют через целиты и добавляют к нему 1 мл конц. HCl, выпавший осадок AgCl отфильтровывают и CH_3CN упаривают в вакууме. К остатку добавляют 10 мл бензола, органический слой отделяют, сушат $CaCl_2$ и упари-

вают. В остатке – соединение **8a**. Выход 0.26 г (47%). Т. пл. 143–145 °С (из смеси гексан–эфир, 3 : 2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 12.35 (1H, уш, NH); 7.31–7.36 (3H, м, C_6H_5); 7.10–7.19 (2H, м, C_6H_5); 6.73 (1H, т. т., $^2J_{\text{HF}} = 53.0$, HCF_2); 4.57 (2H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): –116.20 (2F, д, $^2J_{\text{FH}} = 53.0$, CF_2H). Найдено, %: S 11.63; N 15.63. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: S 11.73; N 15.38.

Соль 4-бензилсульфонил-5-(ω -Н-гексафторпропил)- ν -триазола и 1,4-диазабиперидина (3d). А. К нагретому до 80 °С раствору 0.74 г (2 ммоль) сульфона **2b** и 0.45 г (4 ммоль) 1,4-диазабиперидина в 10 мл бензола добавляют раствор 0.28 мл (2.1 ммоль) триметилсилилазида. Выпавший после охлаждения до 20 °С осадок отфильтровывают. Выход соединения **3d** 0.94 г (97%).

Б. Суспензию 0.74 г (2 ммоль) сульфона **1b**, 0.28 мл (2 ммоль) Et_3N и 0.15 г (2.3 ммоль) NaN_3 в 15 мл бензола перемешивают 16 ч при 20 °С. Осадок отфильтровывают и к маточному раствору доливают раствор 0.24 г (2.1 ммоль) 1,4-диазабиперидина в 5 мл бензола. Смесь перемешивают еще 30 мин, выпавший осадок соединения **3d** отфильтровывают. Выход 0.86 г (89%). Т. пл. 210–212 °С (из воды). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 10.11 (1H, уш, NH); 7.22–7.34 (3H, м, C_6H_5); 7.02–7.10 (2H, м, C_6H_5); 6.63 (1H, т. т., $^2J_{\text{HF}} = 52.2$, $^3J_{\text{HF}} = 6.0$, HCF_2); 4.50 (2H, с, CH_2SO_2); 2.99 (12H, с, N CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): –106.07 (2F, с, CF_2); –132.61 (2F, с, CF_2); –138.64 (2F, д, $^2J_{\text{FH}} = 52.2$, CF_2H). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО), δ , м. д., J (Гц): 142.92 (с, $\text{C}_{(4)}$); 134.27 (т, $^2J_{\text{CF}} = 29.7$, $\text{C}_{(5)}$); 132.07 и 129.05 (2с, $\text{C}_{(o)}$ и $\text{C}_{(m)}$, C_6H_5); 129.51 и 129.06 (2с, $\text{C}_{(p)}$ и $\text{C}_{(i)}$, C_6H_5); 114.37 (т. т., $J_{\text{CF}} = 248.5$, $^2J_{\text{CF}} = 28.4$, $\text{CF}_2\text{--C}_{(5)}$); 112.01 (т. м., $J_{\text{CF}} = 260.8$, $\text{CF}_2\text{--CF}_2\text{--C}_{(5)}$); 109.89 (т. т., $J_{\text{CF}} = 250.5$, $^2J_{\text{CF}} = 28.8$, CF_2H); 62.40 (с, CH_2SO_2); 44.97 (с, CH_2N). Найдено, %: S 6.46; N 14.25. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: S 6.60; N 14.43.

4-Бензилсульфонил-5-(ω -Н-гексафторпропил)- ν -триазол (8b). К раствору 0.97 г (2 ммоль) соли **3d** в 40 мл воды при 85–90 °С добавляют по каплям раствор 0.34 г (2 ммоль) AgNO_3 в 3 мл воды. Выпавший осадок Ag -соли **7b** отфильтровывают, промывают 5 мл воды и растворяют в 25 мл CH_3CN . Раствор фильтруют через целиты, добавляют к нему 2 мл конц. HCl и осадок AgCl отфильтровывают. Маточный раствор упаривают, к остатку добавляют 15 мл бензола, органический слой сушат CaCl_2 и упаривают. В остатке – соединение **8b** в виде масла, кристаллизующегося при стоянии. Выход 0.56 г (75%). Т. пл. 95–97 °С (из смеси гексан–эфир, 4 : 1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 13.12 (1H, уш, NH); 7.19–7.40 (5H, м, C_6H_5); 6.26 (1H, т. т., $^2J_{\text{HF}} = 52.2$, $^3J_{\text{HF}} = 6.0$, HCF_2); 4.63 (2H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): –108.03 (2F, с, CF_2); –131.25 (2F, с, CF_2); –137.98 (2F, д, $^2J_{\text{FH}} = 52.2$, CF_2H). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО), δ , м. д., J (Гц): 145.78 (с, $\text{C}_{(4)}$); 136.02 (т, $^2J_{\text{CF}} = 32.2$, $\text{C}_{(5)}$); 132.17 и 129.36 (2с, $\text{C}_{(o)}$ и $\text{C}_{(m)}$, C_6H_5); 129.68 и 127.93 (2с, $\text{C}_{(p)}$ и $\text{C}_{(i)}$, C_6H_5); 112.83 (т. т., $J_{\text{CF}} = 251.5$, $^2J_{\text{CF}} = 31.0$, $\text{CF}_2\text{--C}_{(5)}$); 112.44 (т. м., $J_{\text{CF}} = 262.0$, $\text{CF}_2\text{--CF}_2\text{--C}_{(5)}$); 109.10 (т. т., $J_{\text{CF}} = 251.0$, $^2J_{\text{CF}} = 29.9$, CF_2H); 62.33 (с, CH_2SO_2). Найдено, %: S 8.23; N 11.21. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: S 8.59; N 11.26.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 3d с линейными размерами 0.18 × 0.19 × 0.56 мм проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, отношение скоростей сканирования $\omega/2\theta = 1.2$, $\theta_{\text{max}} = 60$, сегмент сферы $0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 7$, $-29 \leq l \leq 29$). Всего было собрано 3603 отражений, из которых 3103 являются симметрически независимыми (R -фактор усреднения 0.036). Кристаллы соединения **3d** моноклинные, $a = 13.833(2)$, $b = 6.0914(9)$, $c = 24.922(2)$ Å, $\beta = 90.95(1)^\circ$, $V = 2099.6$ Å³, $M = 485.45$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.54$ г/см³, $\mu = 20.75$ см⁻¹, пространственная группа $P2_1/c$ (N 14). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [15]. Учет поглощения в кристалле выполнен по методу азимутального сканирования [16]. В уточнении использовано 1812 отражений с $I > 5\sigma(I)$ (293 уточняемых параметра, число отражений на параметр 6.2, весовая схема Чебышева [17] с 5 параметрами: 1.97, –0.58, 0.72, –0.71 и –0.29). Около 50% атомов водорода выявлено в разностном синтезе электронной плотности, остальные атомы Н были посажены геометрически. Все атомы водорода были включены в расчет с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Лишь атом 4-Н, участвующий в образовании водородной связи, уточнялся изотропно. Окончательные значения факторов расхожденности $R = 0.082$ и $R_w = 0.088$. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0.64 и –0.45 е/Å³. Координаты атомов приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. М. Тимошенко, В. В. Листван, Э. Б. Русанов, Ю. Г. Шермолович, Л. Н. Марковский, *ЖОрХ*, **33**, 70 (1997).
2. Ю. Г. Шермолович, В. М. Тимошенко, В. В. Листван, Л. Н. Марковский, *ЖОрХ*, **34**, 1167 (1998).
3. В. М. Тимошенко, Я. В. Николин, Н. П. Колесник, Ю. Г. Шермолович, *ЖОрХ*, (в печати).
4. I. H. Boyer, F. C. Canter, *Chem. Rev.*, **54**, 1 (1954).
5. Н. С. Зефирова, Н. К. Чаповская, *ЖОрХ*, **6**, 2596 (1970).
6. N. S. Zefirov, N. K. Charovskaya, V. V. Kolesnikov, *Chem. Commun.*, No. 17, 1001 (1971).
7. А. Н. Несмеянов, М. Н. Рыбинская, *ДАН*, **167**, 109 (1966).
8. S. Maiorana, D. Rosar, P. Dalla Croce, *Tetrah. Lett.*, No. 48, 6043 (1966).
9. Н. П. Степанова, В. А. Галишев, Е. С. Турбанова, А. В. Малеев, К. А. Потехин, Е. Н. Куркугова, Ю. Т. Стручков, А. А. Петров, *ЖОрХ*, **25**, 1612 (1989).
10. Г. Г. Баргамов, К. А. Лысенко, М. Д. Баргамов, Ю. Т. Стручков, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2465 (1995).
11. В. А. Наумов, О. Н. Катаева, *Молекулярное строение органических соединений кислорода и серы в газовой фазе*, Наука, Минск, 1990, 192.
12. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 1 (1987).
13. L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta crystallogr. (B)*, **37**, 1363 (1981).
14. И. Е. Калинин, *ЖОХ*, **54**, 998 (1984).
15. D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS*. Issue 10, Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, 1996.
16. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. Scott, F. S. Mathews, *Acta crystallogr. (A)*, **24**, 351 (1968).
17. J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta crystallogr. (A)*, **35**, 698(1979).

*Институт органической химии
НАН Украины,
Киев 02094
e-mail: sherm@ukrack.net*

Поступило в редакцию 31.05.2000