УДК 547.539.1:547.232.1

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПЕНТАФТОРБЕНЗОЛОВ

© 2022 г. Б. В. Кощеев, А. М. Максимов*

ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН» (НИОХ СО РАН), Россия, 630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9
**e-mail: maksimov@nioch.nsc.ru*

Поступила в редакцию 14.12.2021 г.
После доработки 30.12.2021 г.
Принята к публикации 31.12.2021 г.

Взаимодействие метил- и (дифторметил)сульфанил-, метан- и (дифторметан)сульфинил-, а также –сульфонилпентафторбензолов с нитрометаном в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) в Et_2O приводит к замещению атома фтора в *пара*-положении ароматического кольца, что в результате дает соответствующие нитрометильные производные. Температура проведения реакции уменьшается с увеличением электроноакцепторного характера серосодержащего заместителя. Под действием метилата натрия 3-(метилсульфанил)-6-(нитрометил)-1,2,4,5-тетрафторбензол был превращён в натриевую соль соответствующего нитроната, существующую в виде аци-формы.

Ключевые слова: серосодержащие полифторарены, нитрометан, нитрометильные производные, нуклеофильное ароматическое замещение

DOI: 10.31857/S0514749222090075, **EDN:** JLZBLB

ВВЕДЕНИЕ

Фторсодержащие органические соединения в настоящее время находят широкое практическое применение [1, 2]. Среди этих соединений могут представить интерес полифтораромати-ческие соединения, содержащие в своем составе нитрометильную группировку. Нитрометиларены привлекают внимание широким спектром своих химических превращений [3]. На их основе легко могут быть получены альдегиды и кетоны [4, 5], а также карбоновые кислоты [6]. Известно, что соединения, включающие в свой состав данную функцию, могут образовывать устойчивые карбанионы [7, 8], способные взаимодействовать, например, с галогеналканами [9, 10], альдегидами [11–13], иминами [14] и акцепторами Михаэля [15, 16]. Необходимо отметить, что введение атомов фтора в ароматическое кольцо повышает его акцепторность и таким образом может облегчить образование таких карбанионов.

В то же время ароматические нитрометильные производные способны восстанавливаться, давая аминометиларены [3]; функциональные производные последних обладают антибактериальными свойствами в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов [17], некоторые комплексы такого типа производных с олигопептидами признаны эффективными ингибиторами фурина [18].

На основе фторсодержащих арилнитрометанов получены 2-изоксанолины [19] и их *N*-оксиды [20], а также β-нитроамины [14, 21], представляющие интерес в качестве пестицидов и предшественников хиральных реагентов в асимметрическом катализе.

В литературе известны лишь единичные примеры нитрометильных производных полифтораромати-ческих соединений [22]. Такого рода производные, содержащие в своем составе атом серы, неизвестны. При этом необходимо отметить, что соединения, содержащие полифтораромати-ческие

фрагменты, соединенные с атомом серы, представляют интерес в качестве препаратов для лечения рака [23–25] и заболеваний глаз [26], а также компонентов новых материалов, таких как фоторезисты [27] или донорно-акцепторные хромофоры [28, 29].

Наличие в полифторированном кольце одновременно нитрометильной группировки и атомов серы, имеющих различные степени окисления, открывает широкие возможности для получения разнообразных функциональных производных органических соединений.

В свете вышесказанного целью работы является разработка методов получения нитрометильных производных серосодержащих полифтораренов с атомами серы с разными степенями окисления. Целевые соединения с учётом рассмотренной выше высокой реакционной способности нитрометильной группы могут служить исходными для получения недоступных серосодержащих функциональных производных полифтораромматических соединений, в том числе, например, таких, как карбоновые кислоты или альдегиды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для достижения поставленной цели использовалась реакция серосодержащих полифтораренов с нитрометаном, аналогичная описанной в литературе [22]. В первую очередь было исследовано взаимодействие наиболее простых серосодержащих полифтораренов – 6-(метилсульфанил)-1,2,3,4,5-пентафторбензола (**1a**) и его производного – 1-[(дифторметил)сульфанил]-2,3,4,5,6-пентафторбензола (**1b**). Эти соединения легко получаются из пентафторбензолтиола [30, 31]. Исследовали также химические свойства в данной реакции соответствующих сульфоксидов и сульфонов. Реакции проводили в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU), в качестве растворителя использовали диэтиловый эфир [22].

Показано, что реакция сульфанилбензола **1a** – пентафторбензола с заместителем, обладающим слабыми электронодонорными свойствами ($\sigma_{пара}$ = –0.03 [32]), – с нитрометаном при 25°C в течение 30 мин дает смесь, состоящую из исходного соединения и 3-(метилсульфанил)-6-(нитрометил)-1,2,4,5-тетрафторбензола (**2a**) в соотношении 72:28 согласно данным ЯМР ^{19}F. При проведении данной реакции в течение 3 ч получена смесь этих же соединений в соотношении 28:72, а полного превращения соединения **1a** в производное **2a** удалось достичь в течение 10 ч (схема 1).

В дальнейшем было исследовано взаимодействие нитрометана с пентафторбензолами, содержащими в качестве заместителей электроноакцепторные серосодержащие группировки. Одним из примеров таких соединений является сульфанилбензол **1b**. Присутствие в полифторированном ароматическом кольце дифторметилсульфанильной группы ($\sigma_{параSCF_2H}$ = 0.35 [32]) должно облегчать нуклеофильную реакцию. Действительно, реакция дифторметилсульфанилбензола **1b** с нитрометаном при 0°C в течение 1 ч даёт продукт замещения атома фтора в *пара*-положении ароматического кольца – 1-[(дифторметил)сульфа-

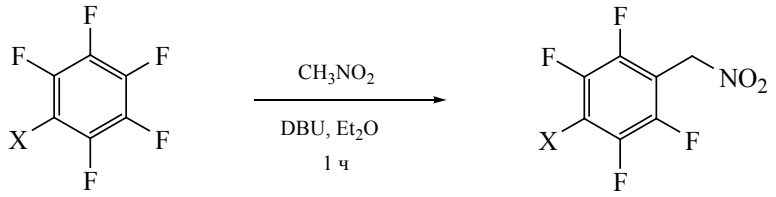
Схема 1

1a **2a**

Время		
0.5 ч	72	28
3 ч	28	72
10 ч	0	100

Соотношение по данным ЯМР ^{19}F

Схема 2



1b–f **2b–f**

X		X		Температура реакции, выход
HCF_2S	(**1b**)	HCF_2S	(**2b**)	0°C, 84%
MeSO	(**1c**)	MeSO	(**2c**)	0°C, 73%
$MeSO_2$	(**1d**)	$MeSO_2$	(**2d**)	–5°C, 75%
HCF_2SO	(**1e**)	HCF_2SO	(**2e**)	–20°C, 77%
HCF_2SO_2	(**1f**)	HCF_2SO_2	(**2f**)	–25°C, 62%

нил]-4-(нитрометил)-2,3,5,6-тетрафторбензол (**2b**) (схема 2). Окончание реакции определяли методом ЯМР ^{19}F по отсутствию в реакционной смеси исходного соединения.

Аналогичным образом реагирует с нитрометаном 6-метансульфинил-1,2,3,4,5-пентафторбензол (**1c**) ($\sigma_{пара SOCH_3}$ = 0.49 [32]) с образованием 3-метансульфинил-6-(нитрометил)-1,2,4,5-тетрафторбензола (**2c**) (схема 2).

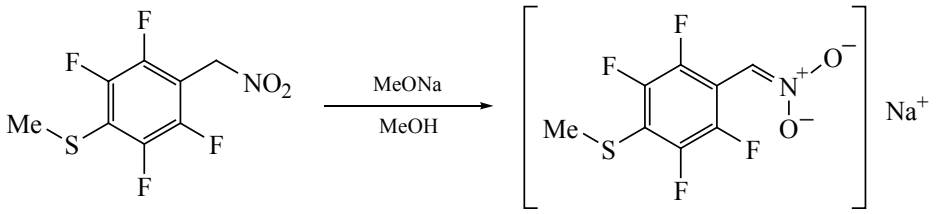
Реакцию 6-метансульфонил-1,2,3,4,5-пентафторбензола (**1d**), содержащего еще более акцепторный заместитель ($\sigma_{пара SO_2CH_3}$ = 0.64 [32]) с нитрометаном проводили в еще более мягких условиях (–5°C, 1 ч), при этом был получен 3-метансульфонил-6-(нитрометил)-1,2,4,5-тетрафторбензол (**2d**) (схема 2). Полноту протекания реакции также определяли методом ЯМР ^{19}F.

Взаимодействие с нитрометаном пентафторбензолов, содержащих в качестве заместителей еще более акцепторные группы, удается осуществить при более низких температурах. Показано, что реакция 1-дифторметансульфинил-2,3,4,5,6-пентафторбензола (**1e**) ($\sigma_{пара SOCF_2H}$ = 0.76 [32]) протекает уже при –20°C, при этом в течение 1 ч получается целевой 1-дифторметансульфинил-4-(нитрометил)-2,3,5,6-тетрафторбензол (**2e**) (схема 2). Подобным образом при –25°C в течение 1 ч 1-дифторметансульфонил-2,3,4,5,6-пентафторбензол ($\sigma_{пара SO_2CF_2H}$ = 0.87 [32]) (**1f**) дает соответствующее нитрометильное производное – 1-дифторметансульфонил-4-(нитрометил)-2,3,5,6-тетрафторбензол (**2f**) (схема 2).

Исследованные процессы образования нитрометильных производных являются, вероятнее всего, реакциями нуклеофильного ароматического замещения, которые наиболее характерны для полифторированных ароматических соединений [33]. В данном случае серосодержащий полифтораромaтический субстрат атакуется нитрометильным анионом, генерированным действием DBU на нитрометан [22], при этом образуется целевой продукт замещения и выделяется фторид-анион. Присутствие последнего в реакционных смесях определяется с помощью ЯМР ^{19}F. Наличие в полифторированном ароматическом кольце акцепторного заместителя ускоряет такого типа процессы и также позволяет проводить их в мягких условиях [34], что согласуется с полученными экспериментальными данными.

На примере арена **2a** нами была изучена возможность образования аци-формы данного соединения, а также ее способности к солеобразованию. Показано, что реакция этого соединения с метилатом натрия привела к образованию 1-[4-(метилсульфанил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-нитроната натрия (**3**) (схема 3). Полученное соединение представляет собой твердый продукт, стабильный в нормальных условиях, и является первым примером натриевого производного аци-формы в ряду полифтораромaтических соеди-

Схема 3



2a **3**

нений. Существование соли **3** в виде аци-формы [8] подтверждается данными ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР были записаны на приборах Bruker AV-300 (США) [300.13 (^{1}H), 282.4 (^{19}F), 75.47 (^{13}C) МГц], Bruker AV-400 (США) [100.61 (^{13}C) МГц] для растворов образцов в CCl_4–$CDCl_3$, 4:1 v/v (для ^{19}F), $CDCl_3$ (для ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F), CD_3CN (для ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F) и ДМСО-d_6 (для ^{13}C). Химические сдвиги измеряли относительно ТМС (для ^{1}H и ^{13}C) или $CFCl_3$ (для ^{19}F). Константы спин-спинового взаимодействия были измерены в Гц. ИК спектры были записаны на приборе Bruker Vector 22 IR (США) для жидких образцов – в плёнке, для твёрдых – в таблетках KBr. УФ-спектры были записаны на приборе Hewlett Packard 8453 UV (США) для растворов исследуемых образцов в этаноле. Молекулярные массы и элементный состав определены методом масс-спектрометрии высокого разрешения на приборе Thermo Electron Corporation DFS (США) (номинальная энергия ионизации 70 эВ, в случае арена **2b** – 35 эВ). Температуру плавления определяли на приборе Mettler Toledo Thermosystem FP-90 (Швейцария). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Carlo Erba (Италия) с модифицированной трубкой для сжигания образца [35], содержание серы после сжигания образца определяли титрованием азотнокислым барием [36], содержание фтора – методом спектрофотометрии [37].

Сульфанилбензол **1a** был получен согласно [30], соединение **1d** было получено согласно [38], арены **1b**, **e**, **f** были синтезированы согласно [31]. Остальные использованные в работе реактивы и растворители имели квалификацию «чистый» и являлись коммерчески доступными.

6-Метансульфинил-1,2,3,4,5-пентафторбензол (1c). К 9.94 г (46.42 ммоль) сульфана **1a** при перемешивании прибавляли по каплям 14.59 г (231.55 ммоль) 100%-ной азотной кислоты в течение 35 мин. При этом температура реакционной массы поднималась до 40°C. Полученную смесь перемешивали при 40°C в течение 1 ч, выливали в 30 мл хлороформа, добавляли при перемешивании 50 мл воды и затем Na_2CO_3 до pH ~ 8.0. Органический слой отделяли и сушили $MgSO_4$, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Остаток перекристаллизовывали из гексана, получали 8.08 г продукта **1c**. Выход 76%. Бесцветные кристаллы, т.пл. 73–74°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3014 сл (C–H), 2999 сл (C–H), 2922 о.сл (C–H), 1641 ср (Ar_F), 1522 с, 1485 о.с (Ar_F), 1389 сл, 1302 сл, 1101 с (S=O), 1065 о.с (C–F), 987 с, 968 с, 677 сл (C–S). УФ-спектр, λ_{max}, нм, (lgε): 213 (3.87), 266 (3.32). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 300.13 МГц), δ, м.д.: 3.11 с ($SOCH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75.47 МГц), δ, м.д.: 40.5 ($SOCH_3$), 118.8 т.м (C^6, $^2J_{CF}$ 17.0 Гц), 137.8 д.м ($C^{2,4}$, $^1J_{CF}$ 257.0 Гц), 143.7 д.т.т (C^3, $^1J_{CF}$ 261.0, $^2J_{CF}$ ~ 13.0, $^3J_{CF}$ ~ 5.0 Гц), 145.1 д.м ($C^{1,5}$, $^1J_{CF}$ 255.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CCl_4 + $CDCl_3$, 282.4 МГц), δ, м.д.: –159.7 м ($F^{2,4}$), –148.3 т.т (F^3, $^3J_{FF}$ 20.0, $^4J_{CF}$ 4.5 Гц), –140.4 м ($F^{1,5}$). Масс-спектр: 229.9821 $[M]^+$. Найдено, %: C 36.55; H 1.20; F 41.20; S 13.96. $C_7H_3F_5OS$. Вычислено, %: C 36.53; H 1.31; F 41.27; S 13.93. *M* 229.9819.

Взаимодействие серосодержащих полифтораренов с нитрометаном (*общая методика*). К ~ 12 M (в случае соединения **1f** ~ 4 M) раствору нитрометана в Et_2O добавляли DBU, полученный раствор охлаждали до температуры проведения реакции и добавляли при охлаждении и перемешивании ~ 1 M (в случае соединения **1f** ~ 0.25 M) раствор арена в Et_2O с такой скоростью, чтобы избежать разогрева реакционной массы. Полученную

смесь перемешивали в течение 1 ч (в случае соединения **1a** – 10 ч) при указанной ниже температуре для каждого соединения. Далее из смеси отгоняли растворитель и избыток нитрометана, остаток выливали в 2-кратный мольный избыток по отношению к DBU ~ 3% HCl, охлаждённой до 0°C. Далее в случае арена **1b** полученную смесь экстрагировали Et_2O (3×50 мл), сушили $MgSO_4$, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, остаток перегоняли в вакууме. В случае остальных аренов образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили в токе воздуха и обрабатывали как указано ниже.

3-(Метилсульфанил)-6-(нитрометил)-1,2,4,5-тетрафторбензол (2a). Из раствора 37.60 г (615.99 ммоль) нитрометана, 15.64 г (102.73 ммоль) DBU в 50 мл Et_2O и раствора 11.00 г (51.37 ммоль) сульфана **1a** в 50 мл Et_2O при 25°C получали после возгонки (100°C, 0.8 мм рт.ст.) арен **2a**. Выход 10.30 г (79%), бесцветные кристаллы, т.пл. 57–58°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3012 сл (CH), 2968 сл (CH), 2941 о.сл (CH), 1649 ср (Ar_F), 1560 с (NO_2), 1479 о.с (Ar_F), 1373 с (NO_2), 1319 ср (C–F), 1259 ср (C–F), 1026 с (C–F), 899 ср (C–NO_2), 771 сл (C–S), 708 сл (C–S), 650 ср (C–NO_2). УФ-спектр, λ_{max}, нм (lgε): 206 (4.24), 274 (3.98). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 300.13 МГц), δ, м.д.: 2.57 с (SCH_3), 5.58 с (CH_2NO_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 100.61 МГц), δ, м.д.: 17.3 т (SCH_3, $^4J_{CF}$ 5.0 Гц), 65.9 (CH_2NO_2), 107.3 т (C^6, $^2J_{CF}$ 17.0 Гц), 120.4 т (C^3, $^2J_{CF}$ 19.0 Гц), 145.4 д.д.т ($C^{1,5}$ или $C^{2,4}$, $^1J_{CF}$ 253.5, $^2J_{CF}$ 16.0, J_{CF} 5.0 Гц), 146.2 д.д.т ($C^{1,5}$ или $C^{2,4}$, $^1J_{CF}$ 247.0, $^2J_{CF}$ 14.0, J_{CF} ~ 4.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CCl_4 + $CDCl_3$, 282.4 МГц), δ, м.д.: –142.9 м ($F^{1,5}$), –135.2 м ($F^{2,4}$). Масс-спектр: 254.9969 $[M]^+$. Найдено, %: C 37.56; H 2.00; F 29.90; N 5.41; S 12.67. $C_8H_5F_4NO_2S$. Вычислено, %: C 37.65; H 1.98; F 29.78; N 5.49; S 12.56. *M* 254.9972.

1-[(Дифторметил)сульфанил]-4-(нитрометил)-2,3,5,6-тетрафторбензол (2b). Из раствора 24.79 г (406.13 ммоль) нитрометана, 10.30 г (67.66 ммоль) DBU в 35 мл Et_2O и раствора 8.46 г (33.82 ммоль) сульфана **1b** в 35 мл Et_2O при 0°C получали после перегонки в вакууме арен **2b**. Выход 8.27 г (84%), слабо-жёлтая жидкость, т.кип. 107–109°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр (пленка), ν, см$^{-1}$: 3034 сл (CH), 2983 сл (CH), 2929 сл (CH), 1649 сл (Ar_F), 1570 с (NO_2), 1512 с, 1483 о.с (Ar_F), 1371 с (NO_2), 1321 с (C–F), 1271 с (C–F), 1080 с (C–F), 1057 с (C–F), 1028 с (C–F), 906 с (C–NO_2), 783 ср (C–S), 708 с (C–S), 654 с (C–NO_2). УФ-спектр, λ_{max}, нм (lgε): 207 (4.18), 255 (3.53), 280 (3.41). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 300.13 МГц), δ, м.д.: 5.64 с (CH_2NO_2), 6.94 т (CHF_2S, $^2J_{HF}$ 56.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75.47 МГц), δ, м.д.: 65.8 (CH_2NO_2), 108.6 т.м (C^1, $^2J_{CF}$ ~ 20.0 Гц), 111.7 т (C^4, $^2J_{CF}$ 17.0 Гц), 118.2 т (CHF_2S, $^1J_{CF}$ 281.0 Гц), 145.6 д.м ($C^{3,5}$ или $C^{2,6}$, $^1J_{CF}$ 255.0 Гц), 147.7 д.м ($C^{3,5}$ или $C^{2,6}$, $^1J_{CF}$ 252.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CCl_4 + $CDCl_3$, 282.4 МГц), δ, м.д.: –140.4 м ($F^{3,5}$), –130.3 м ($F^{2,6}$), –91.6 д.т (CHF_2S, $^2J_{FH}$ 56.0, $^5J_{FF}$ 4.5 Гц). Масс-спектр: 290.9792 $[M]^+$. Найдено, %: C 33.08; H 1.24; F 39.06; N 4.65; S 11.41. $C_8H_3F_6NO_2S$. Вычислено, %: C 33.00; H 1.04; F 39.15; N 4.81; S 11.01. *M* 290.9783.

3-Метансульфинил-6-(нитрометил)-1,2,4,5-тетрафторбензол (2c). Из раствора 18.90 г (309.63 ммоль) нитрометана, 7.89 г (51.83 ммоль) DBU в 25 мл Et_2O и раствора 5.94 г (25.81 ммоль) сульфоксида **1c** в 25 мл Et_2O при 0°C получали после перекристаллизации из $CHCl_3$ арен **2c**. Выход 5.13 г (73%), слабо-жёлтые кристаллы, т.пл. 114–115°C ($CHCl_3$). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3036 сл (CH), 3012 сл (CH), 2976 сл (CH), 1640 сл (Ar_F), 1576 о.с (NO_2), 1477 о.с (Ar_F), 1377 с (NO_2), 1323 ср (C–F), 1269 ср (C–F), 1070 с (S=O), 1026 с (C–F), 906 ср (C–NO_2), 777 сл (C–S), 712 сл (C–S), 653 ср (C–NO_2). УФ-спектр, λ_{max}, нм (lgε): 209 (4.19), 280 (3.56), 344 (2.95). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 300.13 МГц), δ, м.д.: 3.18 с ($SOCH_3$), 5.61 с (CH_2NO_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN, 100.61 МГц), δ, м.д.: 41.1 ($SOCH_3$), 67.3 (CH_2NO_2), 113.7 т (C^6, $^2J_{CF}$ 18.0 Гц), 127.2 т (C^3, $^2J_{CF}$ 17.0 Гц), 145.5 д.д.д.д ($C^{1,5}$ или $C^{2,4}$, $^1J_{CF}$ 252.0, $^2J_{CF}$ = $^3J_{CF}$ ~ 4.5, $^4J_{CF}$ ~ 4.5 Гц), 146.5 д.д.д.д ($C^{1,5}$ или $C^{2,4}$, $^1J_{CF}$ 254.0, $^2J_{CF}$ 14.5, $^3J_{CF}$ 5.0, $^4J_{CF}$ 5.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, 282.4 МГц), δ, м.д.: –140.0 м, –139.6 м. Масс-спектр: 270.9924 $[M]^+$. Найдено, %: C 35.45; H 2.15; F 27.99; N 5.05; S 11.49. $C_8H_5F_4NO_3S$. Вычислено, %: C 35.43; H 1.86; F 28.02; N 5.17; S 11.82. *M* 270.9921.

3-Метансульфонил-6-(нитрометил)-1,2,4,5-тетрафторбензол (2d). Из раствора 9.69 г (158.58 ммоль) нитрометана, 4.03 г (26.47 ммоль) DBU в 14 мл Et_2O и раствора 3.25 г (13.20 ммоль)

сульфона **1d** в 14 мл Et_2O при –5°C получали после перекристаллизации из ацетона арен **2d**. Выход 2.83 г (75%), слабо-жёлтые кристаллы, т.пл. 117°C (разл.) (ацетон). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3043 сл (CH), 3016 ср (CH), 2974 ср (CH), 2937 ср (CH), 1641 ср (Ar_F), 1572 с (NO_2), 1485 о.с (Ar_F), 1377 с (NO_2), 1335 с (SO_2), 1323 с (C–F), 1277 с (C–F), 1159 с (SO_2), 1032 с (C–F), 910 с (C–NO_2), 764 с (C–S), 706 сл (C–S), 656 с (C–NO_2), 548 с. УФ-спектр, λ_{max}, нм (lgε): 219 (4.13), 287 (3.42), 352 (2.98). Спектр ЯМР ^{1}H (CD_3CN, 300.13 МГц), δ, м.д.: 3.37 с (SO_2CH_3), 5.83 с (CH_2NO_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN, 100.61 МГц), δ, м.д.: 46.2 (SO_2CH_3), 67.2 (CH_2NO_2), 115.6 т (C^6, $^2J_{CF}$ 17.0 Гц), 122.9 т (C^3, $^2J_{CF}$ 15.0 Гц), 145.3 д.д.д.д ($C^{1,5}$ или $C^{2,4}$, $^1J_{CF}$ 257.0, $^2J_{CF}$ 15.0, $^3J_{CF}$ 4.0, $^4J_{CF}$ 4.0 Гц), 147.0 д.д.д.д ($C^{1,5}$ или $C^{2,4}$, $^1J_{CF}$ 253.0, $^2J_{CF}$ ~ 14.0, $^3J_{CF}$ ~ 5.0, $^4J_{CF}$ ~ 5.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CD_3CN, 282.4 МГц), δ, м.д.: –138.2 м, –137.4 м. Масс-спектр: 286.9868 $[M]^+$. Найдено, %: C 33.46; H 1.66; F 26.37; N 4.57; S 11.21. $C_8H_5F_4NO_4S$. Вычислено, %: C 33.46; H 1.75; F 26.46; N 4.88; S 11.16. *M* 286.9870.

1-Дифторметансульфинил-4-(нитрометил)-2,3,5,6-тетрафторбензол (2e). Из раствора 21.60 г (353.87 ммоль) нитрометана, 8.83 г (58.00 ммоль) DBU в 30 мл Et_2O и раствора 7.61 г (28.60 ммоль) сульфоксида **1e** в 30 мл Et_2O при –20°C получали после перекристаллизации из смеси $CHCl_3$ и CCl_4 (v/v 3:1) арен **2e**. Выход 6.76 г (77%), оранжевые кристаллы, т.пл. 64°C (разл.) ($CHCl_3$–CCl_4, v/v 3:1). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3024 сл (CH), 2972 сл (CH), 2929 о.сл (CH), 1632 сл (Ar_F), 1570 о.с (NO_2), 1485 о.с (Ar_F), 1373 с (NO_2), 1321 ср (C–F), 1275 с (C–F), 1122 с (S=O), 1068 с (C–F), 1036 ср (C–F), 914 ср (C–NO_2), 777 сл (C–S), 712 сл (C–S), 650 ср (C–NO_2). УФ-спектр, λ_{max}, нм (lgε): 282 (3.60), 364 (2.84). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 300.13 МГц), δ, м.д.: 5.66 с (CH_2NO_2), 6.86 т ($SOCHF_2$, $^2J_{HF}$ 55.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75.47 МГц), δ, м.д.: 65.7 (CH_2NO_2), 114.3 т (C^4, $^2J_{CF}$ 17.0 Гц), 119.7 т.д (C^1, $^2J_{CF}$ ~ 17.0, $^3J_{CF}$ ~ 7.0 Гц), 119.9 д.д.т ($SOCHF_2$, $^1J_{CF}$ 294.0, $^1J_{CF}$ 287.0, $^4J_{CF}$ 4.0 Гц), 143.3–147.7 м ($C^{2,3,5,6}$). Спектр ЯМР ^{19}F (CCl_4 + $CDCl_3$, 282.4 МГц), δ, м.д.: –138.6 м, –138.2 м, –119.7 д.д.т ($SOCHF_2$, $^2J_{FF}$ 267.0, $^2J_{FH}$ 55.0, $^5J_{FF}$ 4.0 Гц), –117.2 д.д.т ($SOCHF_2$, $^2J_{FF}$ 267.0, $^2J_{FH}$ 54.0, $^5J_{FF}$ 5.0 Гц). Масс-спектр: 306.9735 $[M]^+$. Найдено, %: C 31.36; H 1.11; F 37.07; N 4.40; S 10.41. $C_8H_3F_6NO_3S$. Вычислено, %: C 31.28; H 0.98; F 37.11; N 4.56; S 10.44. *M* 306.9732.

1-Дифторметансульфонил-4-(нитрометил)-2,3,5,6-тетрафторбензол (2f). Из раствора 10.54 г (172.67 ммоль) нитрометана, 4.36 г (28.64 ммоль) DBU в 60 мл Et_2O и раствора 3.99 г (14.14 ммоль) сульфона **1f** в 60 мл Et_2O при –25°C получали после перекристаллизации из $CHCl_3$ арен **2f**. Выход 2.85 г (62%), оранжевые кристаллы, т.пл. 58°C (разл.) ($CHCl_3$). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3043 сл (CH), 2983 сл (CH), 2933 о.с (CH), 1649 сл (Ar_F), 1570 с (NO_2), 1491 о.с (Ar_F), 1373 с (NO_2), 1308 с (SO_2), 1281 с (C–F), 1169 с (C–F), 1124 с (SO_2), 1107 с (C–F), 1033 ср (C–F), 914 ср (C–NO_2), 775 сл (C–S), 710 ср (C–S), 656 ср (C–NO_2). УФ-спектр, λ_{max}, нм (lgε): 206 (4.14), 224 (4.13), 292 (3.55), 379 (3.05). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 300.13 МГц), δ, м.д.: 5.69 с (CH_2NO_2), 6.38 т (SO_2CHF_2, $^2J_{HF}$ 53.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, 75.47 МГц), δ, м.д.: 66.6 (CH_2NO_2), 113.6 т (C^1, $^2J_{CF}$ 14.0 Гц), 115.0 т (SO_2CHF_2, $^1J_{CF}$ 285.0 Гц), 118.0 т (C^4, $^2J_{CF}$ 17.0 Гц), 143.1–147.6 м ($C^{2,3,5,6}$). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, 282.4 МГц), δ, м.д.: –138.0 м ($F^{3,5}$), –132.6 м ($F^{2,6}$), –122.7 д.т (SO_2CHF_2, $^2J_{FH}$ 53.0, $^5J_{FF}$ 5.0 Гц). Масс-спектр: 322.9680 $[M]^+$. Найдено, %: C 29.59; H 0.90; F 35.10; N 4.03; S 9.80. $C_8H_3F_6NO_4S$. Вычислено, %: C 29.73; H 0.94; F 35.27; N 4.33; S 9.92. *M* 322.9682.

1-[4-(Метилсульфанил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]нитронат натрия (3). В системе Шленка к 0.107 г (2.675 ммоль) гидрида натрия, предварительно промытого Et_2O (3×3 мл), добавляли 5 мл сухого MeOH. По окончании выделения газа к полученному раствору добавляли раствор 0.669 г (2.622 ммоль) арена **2a** в 5 мл сухого MeOH. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, далее раствор фильтровали, из маточника растворитель отгоняли на ротационном испарителе до объема 1 мл. При охлаждении из полученного раствора выпадает осадок соли **3**, который отфильтровали и вакуумировали для удаления остатков растворителя при 100°C и 1 мм рт.ст. Выход 0.543 г (73%), бесцветные кристаллы, т.пл. 242°C (разл) (MeOH). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3082 сл (=C–H), 2929 сл (C–H), 2854 о.сл (C–H), 1655 сл (Ar_F), 1639 сл (C=N), 1471 с (Ar_F), 1452 с (C–F), 1180 с (C–F),

1157 ср (C–F), 1092 сл (C–F), 991 ср (C–F), 945 с (C=N), 768 сл (C–S), 704 сл (C–S). УФ-спектр, λ_{max}, нм, (lgε): 205 (4.20), 275 (3.92), 321 (3.70). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, 300.13 МГц), δ, м.д.: 2.43 с (CH_3S), 6.24 с ($CH{=}NO_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, 75.47 МГц), δ, м.д.: 17.8 (CH_3S), 93.3 $CH{=}NO_2$), 108.5 т (C^1 или C^4, $^2J_{CF}$ 21.0 Гц), 116.6 т (C^1 или C^4, $^2J_{CF}$ 17.0 Гц), 142.1 д.д.д.д ($C^{2,6}$, $^1J_{CF}$ 245.5.0, $^2J_{CF}$ 14.0, $^3J_{CF}$ 7.0, $^4J_{CF}$ 3.0 Гц), 146.2 д.д.д.д ($C^{3,5}$, $^1J_{CF}$ 240.0, $^2J_{CF}$ 14.0, $^3J_{CF}$ 5.0, $^4J_{CF}$ 4.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, 282.4 МГц), δ, м.д.: –138.7 м, –137.6 м. Найдено, %: C 34.54; H 1.39; F 27.07; N 4.78; S 11.75; Na 7.96. Вычислено, %: C 34.67; H 1.45; F 27.42; N 5.05; Na 8.29; S 11.57.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие метил- и (дифторметил)сульфанил-, метан- и дифторметансульфинил-, а также -сульфонилпентафторбензолов с нитрометаном в присутствии DBU в Et_2O. Получены соответствующие *пара*-замещенные нитрометильные производные. Установлено, что при более акцепторном серосодержащем заместителе в исходном субстрате реакция протекает при более низкой температуре. Получена натриевая соль аци-формы нитрометильного производного **2a**.

БЛАГОДАРНОСТИ

Аналитические и спектральные исследования выполнены сотрудниками Химического Исследовательского Центра коллективного пользования научным оборудованием СО РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 20-43-543026 (Б.В. Кощеев) и в рамках государственного задания 0238-2021-0002 (А.М. Максимов).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кощеев Борислав Вячеславович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4315-1349

Максимов Александр Михайлович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3666-1199

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirsch P. *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications*. 2nd Edn. Weinheim: Wiley-VCH, **2013**, 245–350. doi 10.1002/9783527651351
2. Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никульшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В., Щегольков Е.В., Салоутин В.И., Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Ненайденко В.Г., Москалик М.Ю., Астахова В.В., Шаинян Б.А., Таболин А.А., Иоффе С.Л., Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Тютюнов А.А., Бойко В.Э., Игумнов С.М., Дильман А.Д., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Масоуд С.М., Воробьева Д.В., Осипов С.Н., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Прима Д.О., Макаров А.Г., Зибарев А.В., Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Беляева К.В., Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А. *Усп. хим*. **2019**, *88*, 425–569. [Politanskaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V., Tretyakov E.V., Platonov V.E., Nikul'shin P.V., Vinogradov A.S., Zonov Y.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Vasilyev A.V., Koldobskii A.B., Shilova O.S., Morozova S.M., Burgart Y.V., Shchegolkov E.V., Saloutin V.I., Sokolov V.B., Aksinenko A.Yu., Nenajdenko V.G., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Shainyan B.A., Tabolin A.A., Ioffe S.L., Muzalevskiy V.M., Balenkova E.S., Shastin A.V., Tyutyunov A.A., Boiko V.E., Igumnov S.M., Dilman A.D., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Osipov S.N., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N., Prima D.O., Makarov A.G., Zibarev A.V., Trofimov B.A., Sobenina L.N., Belyaeva K.V., Sosnovskikh V.Ya., Obydennov D.L., Usachev S.A. *Russ. Chem. Rev*. **2019**, *88*, 425–569.] doi 10.1070/RCR4871
3. Ono N. *The Nitro Group in Organic Synthesis*. N.Y.: Wiley-VCH, **2001**, 40–195. doi 10.1002/0471224480
4. Pažitný A., Solčán T., Végh D. *J. Fluor. Chem*. **2009**, *130*, 267–294. doi 10.1016/j.jfluchem.2008.12.013
5. Ballini R., Petrini M. *Adv. Synth. Catal*. **2015**, *357*, 2371–2402. doi 10.1002/adsc.201500008
6. Marcé P., Lynch. J., Blacker A.J., Williams J.M.J. *J. Chem. Comm*. **2016**, *52*, 1013–1016. doi 10.1039/c5cc08681g
7. Gandler J.R., Saunders O.L., Barbosa R. *J. Org. Chem*. **1997**, *62*, 4677–4682. doi 10.1021/JO970409F
8. Ando K., Shimazu Y., Seki N., Yamataka H. *J. Org. Chem*. **2011**, *76*, 3937–3945. doi 10.1021/jo200383f
9. Seebach D., Lehr F. *Helv. Chim. Acta*. **1979**, *62*, 2239–2257. doi 10.1002/hlca.19790620721

10. Grinblat J., Ben-Zion M., Hoz S. *J. Am. Chem. Soc*. **2001**, *123*, 10738–10739. doi 10.1021/ja011014n

11. Luzzio F.A. *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 915–945. doi 10.1016/S0040-4020(00)00965-0

12. Chernysheva N.B., Maksimenko A.S., Andreyanov F.A., Kislyi V.P., Strelenko Yu.A., Khrustalev V.N., Semenova M.N., Semenov V.V. *Tetrahedron*. **2017**, *73*, 6728–6735. doi 10.1016/j.tet.2017.10.016

13. Silyanova E.A., Samet A.V., Salamandra L.K., Khrustalev V.N., Semenov V.V. *Eur. J. Org. Chem*. **2020**, *2020*, 2093–2100. doi 10.1002/ejoc.202000099

14. Walvoord R.R., Kozlowski M.C. *Tetrahedron Lett*. **2015**, *56*, 3070–3074. doi 10.1016/j.tetlet.2014.12.105

15. Ballini R., Bosica G., Fiorini D., Palmieri A., Petrini M. *Chem. Rev*. **2005**, *105*, 933–971. doi 10.1021/cr040602r

16. Feng K.-X., Shen Q.-Yu, Zheng Ya-Yu., Xia A.-B., Zhou Zh.-Yu., Tang Ch.-K., Zhong A.-G., Xu D.-Q., Du X.-H. *Eur. J. Org. Chem*. **2019**, *2019*, 6626–6630. doi 10.1002/ejoc.201901134

17. Zhang Zh., Yu A., Zhou W. *Bioorg. Med. Chem*. **2007**, *15*, 7274–7280. doi 10.1016/j.bmc.2007.08.031

18. Dianati V., Navals P. Couture F., Desjardins R., Dame A., Kwiatkowska A., Day R., Dory Y.L. *J. Med. Chem*. **2018**, *61*, 11250–11260. doi 10.1021/acs.jmedchem.8b01381

19. Jiang M., Feng L., Feng J., Jiao P. *Org. Lett*. **2017**, *19*, 2210–2213. doi 10.1021/acs.orglett.7b00558

20. Zhao C., Shah B.H., Khan I., Kan Y., Zhang Y.J. *Org. Lett*. **2019**, *21*, 9045–9049 doi 10.1021/acs.orglett.9b03443

21. Marcekova M., Gerza P., Soral M., Moncol J., Berkes D., Kolarovic A., Jakubec P. *Org. Lett*. **2019**, *21*, 4580–4584. doi 10.1021/acs.orglett.9b01489

22. Day J.I., Weaver J.D. *J. Org. Chem*. **2017**, *82*, 6801–6810. doi 10.1021/acs.joc.7b00962

23. Lopez-Tapia F., Brotherton-Pleiss C, Yue P., Murakami H., Costa Araujo A.C., dos Santos B.R., Ichinotsubo E., Rabkin A., Shah R., Lantz M., Chen S., Tius M.A., Turksonet J. *ACS Med. Chem. Lett*. **2018**, *9*, 250–255. doi 10.1021/acsmedchemlett.7b00544

24. Laczkowski K.Z., Switalska M., Baranowska-Lackowska A., Plech T., Paneth A., Misiura K., Wietrzyk J., Czaplinska B., Mrozek-Wilczkiewicz A., Malarz K., Musiol R., Grela I. *J. Mol. Str*. **2016**, *1119*, 139–150. doi 10.1016/j.molstruc.2016.04.058

25. Wingelhofer B., Maurer B., Heyes E.C., Cumaraswamy A.A., Berger-Becvar A., de Araujo E.D., Orlova A., Freund P., Ruge F., Park J., Tin G., Ahmar S., Lardeau C.-H., Sadovnik I., Bajusz D., Keserű G.M., Grebien F., Kubicek S., Valent P., Gunning P.T., Moriggl R. *Leukemia*. **2018**, *32*, 1135–1146. doi 10.1038/s41375-017-0005-9

26. Mickevičiūtė A., Timm D.D., Gedgaudas M., Linkuvienė V., Chen Z., Waheed A., Michailovienė V., Zubrienė A., Smirnov A., Capkauskaitė E., Baranauskienė L., Jachno J., Revuckienė J., Manakova E., Gražulis S., Matulienė J., Di Cera E., Sly W.S., Matulis D. *Eur. Biophys. J*. **2018**, *47*, 271–290. doi 10.1007/s00249-017-1256-0

27. Kasai T., Higashihara T., Ueda M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*. **2013**, *51*, 1956–1962. doi 10.1002/pola.26575

28. Шелковников В.В., Орлова Н.А., Каргаполова И.Ю., Ерин К.Д., Максимов А.М., Черноносов А.А. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 1551–1566. [Shelkovnikov V.V., Orlova N.A., Kargapolova I.Y., Erin K.D., Maksimov A.M., Chernonosov A.A. *Russ. J. Org. Chem*. **2019**, *55*, 1504–1517.] doi 10.1134/S1070428019100087

29. Ishchenko R.A., Kargapolova I.Y., Orlova N.A., Shelkovnikov V.V., Maksimov A.M., Ryazanov N.D., Berezhnaya V.N., Chernonosov A.A. *J. Fluor. Chem*. **2021**, *248*, 109841. doi 10.1016/j.jfluchem.2021.109841

30. Wragg R.T., *Tetrahedron Lett*. **1971**, *27*, 2475–2478. doi 10.1016/S0040-4039(01)96895-9

31. Максимов А.М., Киреенков В.В., Платонов В.Е. *Изв. АН, Сер. хим*. **1996**, *45*, 162–164. [Maksimov A.M., Kireenkov V.V., Platonov V.E. *Russ. Chem. Bull*. **1996**, *45*, 153–155.] doi 10.1007/BF01433751

32. Ягупольский Л.М. *Ароматические и гетероароматические соединения с фторсодержащими заместителями.* Киев: Наукова Думка, **1988**.

33. Якобсон Г.Г. *Реакционная способность полифторароматических соединений*. Ред. Г.Г. Якобсон. Новосибирск: Наука, **1983**, 9–19.

34. Brooke G.M. *J. Fluor. Chem*. **1997**, *86*, 1–76. doi 10.1016/S0022-1139(97)00006-7

35. Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н. *ЖАХ*. **2008**, *63*, 1197–1210. [Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. *J. Anal. Chem*. **2008**, *63*, 1094–1106.] doi 10.1134/S1061934808110142

36. МИ НИОХ СО РАН № 02-2011 «Методика измерений массовой доли серы в органических веществах методом визуального титрования азотнокислым барием». ФР.1.31.2011.10437. https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16

37. МУ 08-47/259 Количественный химический анализ органических веществ. Методика выполнения измерений массовой доли фтора в органических веществах спектрофотометрическим методом (МИ НИОХ СО РАН № 05-10). ФР.1.31.2010.07509. https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16

38. Robson P., Stacey M., Stephens R., Tatlow J.C. *J. Chem. Soc*. **1960**, 4754–4760. doi 10.1039/JR9600004754

Obtaining Nitromethyl Derivatives from Sulfur-containing Pentafluorobenzenes

B. V. Koshcheev and A. M. Maksimov*

N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch of Russian Academy of Science, prosp. Akademika Lavrent'eva, 9, Novosibirsk, 630090 Russia
**e-mail: maksimov@nioch.nsc.ru*

Received December 14, 2021; revised December 30, 2021; accepted December 31, 2021

Methyl- and (difluoromethyl)sulfanyl-, methane- and (difluoromethane)sulfinyl-, as well as – sulfonylpentafluorobenzenes reactions with nitromethane in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) in Et_2O led to the fluorine atom substitution in the *para*-position of the aromatic ring, which resulted in the corresponding nitromethyl derivatives. The reaction temperature decreases with an increase in sulfur-containing substituent electron withdrawing character. Under the action of sodium methoxide, 3-(methylsulfanyl)-6-(nitromethyl)-1,2,4,5-tetrafluorobenzene was converted into the corresponding nitronate sodium salt, existing in the aci-form.

Keywords: sulfur-containing polyfluoroarenes, nitromethane, nitromethyl derivatives, nucleophilic aromatic substitution