

b]індолу з ArSCl у середовищі хлороформу приводить до 1-феніл-2-арилтіо-1,2,3-тригідротіазино[2',3':3,4][1,2,4]тріазино[5,6-*b*]індолів.

SUMMARY. 3-Allylthio-1,2,4-triazino[5,6-*b*]indole undergoes the reaction of intramolecular cyclization by action of *p*-tolyl- and phenylsulfenyl chlorides in nitromethane in presence of LiClO_4 with formation of 1-arylthiomethyl-1,2-dihydrothiazolo[2',3':3,4][1,2,4]triazino[5,6-*b*]indoles. If *p*-nitrophenylsulfenyl chloride was used as a reagent, the cyclization of 3-allylthio-1,2,4-triazino[5,6-*b*]indole proceeds in two pathways and angular and liner products: 1-(4-nitrophenylthiomethyl)-1,2-dihydrothiazolo[2',3':3,4][1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole and 3-(4-nitrophenylthiomethyl)-2,3-dihydrothiazolo[3',2':2,3][1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole were obtained. The reaction of 3-cinnamylthio-1,2,4-triazino[5,6-*b*]indole with ArSCl in chloroform leads to 1-phenyl-2-arylthio-1,2,3-trihydrothiazolo[2',3':3,4][1,2,4]triazino[5,6-*b*]indoles.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 10.07.2006

УДК 547.221 + 547.26

В.Е. Пашинник, В.Н. Козел, Ю.Г. Шермолович

S-АРИЛ- И S-(БЕНЗТІАЗОЛІЛ-2)-S-(ДІАЛКІЛАМІНО)ДИФТОРСУЛЬФУРАНЫ

Взаимодействие арил- и бензтиазолил-2-трифторсульфуранов с *N*-триметилсилилдиалкиламинами приводит к образованию *S*-арил- и *S*-(бензтиазолил-2)-*S*-(диалкиламино)дифторсульфуранов. Исследована устойчивость этих соединений, а также их гидролиз и реакция с аренсульфидами.

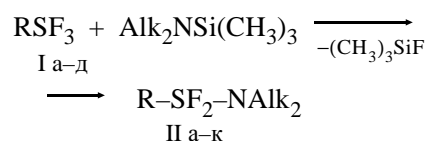
Известно, что диалкиламино- и перфторалкилтрифторсульфураны взаимодействуют с диалкиламины или их триметилсилильными производными с образованием *S*-арил-*S*-(диалкиламино)дифторсульфуранов [1—3]. Аналогичные реакции арил- и гетерилтрифторсульфуранов, которые до последнего времени были труднодоступными или неизвестными соединениями, не изучены.

Разработанный нами недавно [4] метод синтеза арил- и гетерил-трифторсульфуранов позволил начать систематическое изучение химических свойств соединений этого типа. В настоящей работе представлены результаты исследования реакций арилтрифторсульфуранов (I) с *N*-триметилсилилдиалкиламины.

Нами установлено, что фенил-, *пара*-толил-, 4-нитрофенил-, 4-фторфенил- и (бензтиазолил-2)-трифторсульфураны взаимодействуют с *N*-триметил-

1. Геваза Ю.И., Станинец В.И., Зефиоров Н.С. Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов. -Киев: Наук. думка, 1990.
2. Васькевич А.И., Геваза Ю.И., Васькевич Р.И., Станинец В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1251—1255.
3. Васькевич А.И., Станинец В.И. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 3—4. -С. 44.
4. Зефиоров Н.С., Смит В.А., Бодриков И.В., Кример Н.З. // Докл. АН СССР. -1978. -240, № 4. -С. 858—861.
5. Зефиоров Н.С., Садовая Н.К., Магаррамов А.М., Бодриков И.В. // Журн. орган. химии. -1977. -13, № 2. -С. 245—250.
6. Бодриков И.В., Суботин А.Ю. // Там же. -2002. -38, № 6. -С. 807—810.
7. Vishnu Ji Ram. // Arch. Pharm. (Weinheim). -1980. -313. -P.108—113.

тилсилилдиалкиламины при 0—5 °С в растворе ацетонитрила, образуя с выходами, близкими к количественным, *S*-арил-*S*-(диалкиламино)дифторсульфураны (II а-к):



I: а – R = C₆H₅; б – 4-CH₃C₆H₄; в – 4-FC₆H₄; г – 4-NiO₂C₆H₄; д – бензтиазолил-2; II: а – R = C₆H₅, Alk₂ = O(CH₂)₄; б – R = 4-CH₃C₆H₄, Alk₂ = O(CH₂)₄; в – R = 4-FC₆H₄, Alk₂ = O(CH₂)₄; г – R = 4-NO₂C₆H₄, Alk = C₂H₅; д – R = 4-NO₂C₆H₄, Alk₂ = (CH₂)₅; е – R = 4-NO₂C₆H₄, Alk₂ = O(CH₂)₄; ж – R = 2-бензтиазолил-, Alk = CH₃; з – R = 2-бензтиазолил-, Alk = C₃H₅; и – R = 2-бензтиазолил-, Alk = (CH₂)₅; к – R = 2-бензтиазолил-, Alk = O(CH₂)₄.

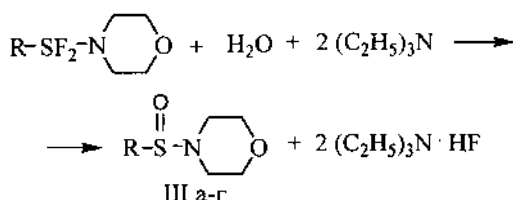
Образование дифторсульфуранов (II) подтверждается данными спектроскопии ЯМР ¹⁹F. Так,

при реакции исходных органилтрифторсульфуранов с N-триметилсилилдиалкиламидами в спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси исчезают сигналы ядер фтора SF_3 -группы (дублет и триплет) и появляется синглетный сигнал ядер фтора группы SF_2 в области $-2.69\text{--}22.41$ м.д. (II а-к) (таблица).

Химические сдвиги ядер фтора в спектрах ЯМР ^{19}F дифторсульфуранов II а-к ($\text{R}-\text{SF}_2-\text{NAlk}_2$)

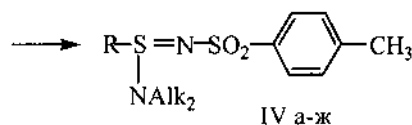
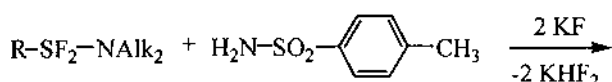
Соединение II	R	Alk или Alk_2	ЯМР ^{19}F , δ , м.д. ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_3\text{F}$)
а	C_6H_5	$\text{O}(\text{CH}_2)_4$	7.68
б	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{O}(\text{CH}_2)_4$	-2.69
в	$4\text{-FC}_6\text{H}_4$	$\text{O}(\text{CH}_2)_4$	-0.27
г	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	C_2H_5	14.16
д	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$(\text{CH}_2)_5$	10.90
е	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{O}(\text{CH}_2)_4$	8.38
ж	Бензтиазолил-2-	CH_3	15.53
з	Бензтиазолил-2-	C_2H_5	22.41
и	Бензтиазолил-2-	$(\text{CH}_2)_5$	13.43
к	Бензтиазолил-2-	$\text{O}(\text{CH}_2)_4$	15.06

Образование дифторсульфуранов II подтверждено также и химическими превращениями. Так, контролируемый гидролиз соединений II а,б,е,к приводит соответственно к морфолидам фенил- (III а), *para*-толил- (III б), 4-нитрофенил- (III в) и бензтиазолил-2- (III г) сульфоновых кислот:



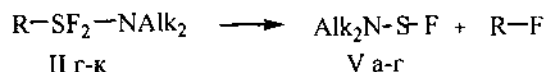
III: а - $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; б - $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; в - $\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; г - $\text{R} = \text{бензтиазолил-2-}$.

Взаимодействие дифторсульфуранов II с *para*-толуолсульфамидом в присутствии фтористого калия в качестве акцептора фтороводорода, приводит с высокими выходами к соответствующим амидам арил- или бензтиазолил-2-(N-*para*-толилсульфонил)сульфинимидовых кислот (IV а-ж) — бесцветным кристаллическим продуктам, очищаемым перекристаллизацией из этанола:



IV: а - $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Alk}_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_4$; б - $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{Alk}_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_4$; в - $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{Alk}_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_4$; г - $\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{Alk}_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_4$; д - $\text{R} = 2\text{-бензтиазолил-}$, $\text{Alk} = \text{CH}_3$; е - $\text{R} = 2\text{-бензтиазолил-}$, $\text{Alk}_2 = (\text{CH}_2)_5$; ж - $\text{R} = 2\text{-бензтиазолил-}$, $\text{Alk}_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_4$.

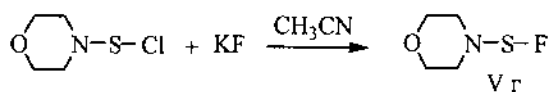
Выделить же дифторсульфураны II а-к в индивидуальном состоянии не удалось, так как в растворе они медленно, а при упаривании растворителя быстро претерпевают изменения. При этом направление превращений соединений II существенно образом зависит от природы радикала R. В случае, если $\text{R} = 4\text{-нитрофенил-}$ или бензтиазолил-2, наблюдается разложение соединений II г-к и образование соответственно 4-нитрофторбензола или 2-фторбензтиазола и фторангидридов диалкиламидосульфоксидовой кислоты (V а-г):



V: а - $\text{Alk} = \text{CH}_3$; б - $\text{Alk} = \text{C}_2\text{H}_5$; в - $\text{Alk}_2 = (\text{CH}_2)_5$; г - $\text{Alk}_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_4$.

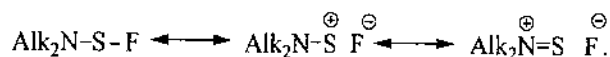
В литературе описаны фторангидриды диметиламино-, диэтиламино- и 2,2,6,6-тетраметилпиперидидосульфоксидовой кислоты, которые были получены взаимодействием соответствующих хлорангидридов с фторидом серебра или цезия [5, 6]. Первые два соединения крайне нестабильны и легко гидролизуются, однако для них приведены спектры ЯМР ^1H и ^{19}F .

Полученные нами фторангидриды диалкиламидосульфоксидовой кислоты V а-г были охарактеризованы при помощи ЯМР-спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{19}F соединений V а-г в растворе ацетонитрила наблюдаются синглетные сигналы ядер фтора в области $-157.75\text{--}-166.63$ м.д., что соответствует литературным данным для диметиламино- и диэтиламинопроизводных. Следует отметить, что соединение V г было получено нами встречным синтезом исходя из хлорангидрида морфолидосульфоксидовой кислоты и фторида калия и доказано идентичностью спектров ЯМР ^{19}F .

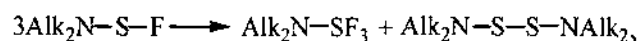


Резонансный сигнал ядер фтора в соедине-

ниях V а-г лежит в очень сильном поле (-157.75 — -166.63 м.д.), что не характерно для соединений со связью S-F. Вероятно, это можно объяснить значительным вкладом резонансных структур с фтор-анионом в соединениях V:

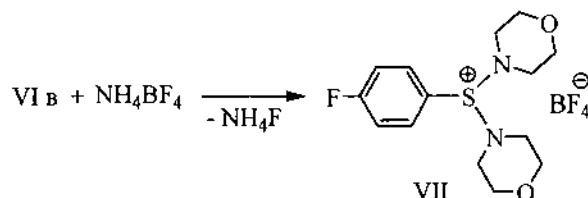
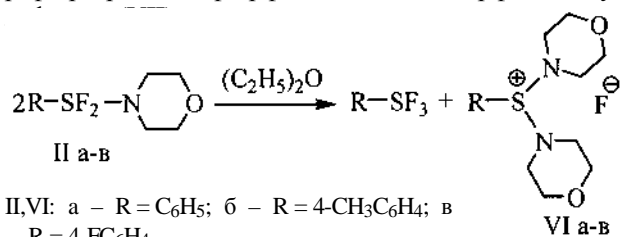


Следует отметить также, что соединения V а-в в растворе ацетонитрила при 20°C легко диспропорционируют на диалкиламинотрифторсульфураны и соответствующие дисульфиды:



Alk = CH₃, C₂H₅; Alk₂ = (CH₂)₅.

Другим направлением превращений S-арил-S-(диалкиламино)-дифторсульфуранов II является диспропорционирование на соответствующие арилтрифторсульфураны и S-арил-S,S-бис(диалкиламино)сульфонийфториды (VI а-в). Это направление реализуется, если в дифторсульфуранах (II) R = C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄, 4-FC₆H₄. Процесс диспропорционирования легко контролируется методом ЯМР ¹⁹F-спектроскопии. Например, в спектре ЯМР ¹⁹F раствора S-(4-фторфенил)-S-(морфолино)дифторсульфурана (II в) в эфире наблюдается синглетный сигнал ядер фтора SF₂-группы при -0.27 м.д. и синглетный сигнал ядра фтора в ароматическом кольце при -105.00 м.д. Спустя несколько часов при 20°C в спектре ЯМР ¹⁹F появляются сигналы ядер фтора SF₃-группы 4-фторфенилтрифторсульфурана и уширенный синглетный сигнал в области -160.00 м.д., который может быть идентифицирован как резонансный сигнал фторид-иона. Интенсивность этих сигналов со временем увеличивается с синхронным уменьшением интенсивности сигналов ядер фтора SF₂-группы в дифторсульфуране II в. После окончания процесса диспропорционирования и упаривания растворителя и летучих веществ в остатке остается S-(4-фторфенил)-S,S-бис(морфолино)сульфонийфторид (VI в), который был идентифицирован на основании данных ЯМР ¹H- и ¹⁹F-спектроскопии, а также превращением в соответствующий тетрафторборат S-(4-фторфенил)-S,S-бис(морфолино)су-



Реакции с веществами, чувствительными к кислороду и влаге воздуха, проводили в прокаленной в токе сухого аргона стеклянной посуде с использованием безводных растворителей в атмосфере осушенного аргона. Спектры ЯМР ¹H и ¹⁹F записаны на спектрометре Varian VRX-300 с рабочими частотами 299.9 и 282.2 МГц соответственно. Химические сдвиги даны в δ-шкале относительно TMS в качестве внутреннего стандарта на ядрах водорода и относительно CCl₃F на ядрах фтора, в качестве внутреннего стандарта применяли C₆F₆ (δ_F = -162.9). В реакциях использован фторид калия "sprey-dried" 99 %.

Арил- и бензтиазоллил-2-трифторсульфураны (I) синтезированы по методу [4].

4-Фторфенилтрифторсульфуран (I в). Получен по методу [4]. К суспензии 6.5 г (25.55 ммоль) бис(4-фторфенил)дисульфида и 21.35 г (76.68 ммоль) KF в 100 мл ацетонитрила прибавляли по каплям в течение 4 ч при охлаждении и перемешивании 6.0 г (84.61 ммоль) хлора, растворенного в 150 мл ацетонитрила. Во время прибавления хлора раствор имел ярко-желтую окраску. После окончания прибавления эквивалентного количества хлора раствор стал бесцветным. Затем реакцию смесь перемешивали 2 ч, осадок отфильтровывали. Полученный раствор использовали в последующих синтезах. Спектр ЯМР ¹⁹F (δ, м.д.) 58.76 д ($J_{\text{Fакс}-\text{Fэкв}}=57.6$ Гц, 2F, SF₂), -37.20 т ($J_{\text{Fакс}-\text{Fэкв}}=58.1$ Гц, 1F, SF₃), -103.53 с (1F, C₆H₄F).

S-Органил-S-(диалкиламино)дифторсульфураны (II а-к). В сухую колбу, снабженную отводом с краном и магнитной мешалкой, в токе сухого аргона помещали безводный ацетонитрил и органилтрифторсульфуран (I). Полученный раствор в токе сухого аргона охлаждали на ледяной бане при перемешивании 15 мин. Затем за 0.5 ч прибавляли по каплям эквимольное количество N-триметилсилилдиалкиламина. Перемешивали 30 мин на ледяной бане, затем за 30 мин температуру реакционной смеси поднимали до 20°C и регистрировали спектр ЯМР ¹⁹F раствора (см. таблицу).

Диалкиламиды органилсульфиновых кислот (III а-г). К раствору S-органил-S-(диалкиламино)-дифторсульфурана (II), полученному по приве-

денной выше методике, в ацетонитриле прибавляли при перемешивании эквимолярное количество смеси триэтиламина и воды. Реакционную смесь перемешивали 2 ч. Выпавший продукт отфильтровывали и кристаллизовали из этанола.

Морфолид фенилсульфиновой кислоты (III а). К 6.0 г (25.7 ммоль) S-фенил-S-(морфолино)дифторсульфурана (II а) в 130 мл ацетонитрила и 3.0 г (51.6 ммоль) суспендированного в нем KF прибавляли по каплям 0.46 г (25.1 ммоль) воды. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход очищенного продукта 4.37 г (80.4 %). Т. пл. 83—85 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.93 м (2H, CH_2N), 3.12 м (2H, CH_2N), 3.67 дт (4H, CH_2O), 7.47 м (3H, C_6H_5), 7.61 м (2H, C_6H_5).

Найдено, %: С 56.84; Н 6.17; N 6.73; S 15.13. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 56.85; Н 6.20; N 6.63; S 15.17.

Морфолид пара-толилсульфиновой кислоты (III б). К 6.21 г (25.1 ммоль) S-(пара-толил)-S-(морфолино)дифторсульфурана (II б) в 130 мл ацетонитрила и 5.83 г (100.5 ммоль) суспендированного в нем KF прибавляли по каплям при перемешивании 0.45 г (25.1 ммоль) воды. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход продукта 5.26 г (93.1 %). Т. пл. 114—115 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.42 с (3H, CH_3), 2.96 м (2H, CH_2N), 3.15 (2H, CH_2N), 3.17 (4H, CH_2O), 7.32 д ($J_{\text{HH}}^3=7.5$ Гц, 2H, аромат. Н), 7.54 д ($J_{\text{HH}}^3=8.4$ Гц, 2H, аромат. Н).

Найдено: С 58.56; Н 6.70; N 6.21; S 14.29. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 58.64; Н 6.71; N 6.22; S 14.23.

Морфолид 4-нитрофенилсульфиновой кислоты (III в). К 4.95 г (17.8 ммоль) S-(4-нитрофенил)-S-(морфолино)дифторсульфурана (II в) прибавляли по каплям смесь 0.32 г (17.8 ммоль) воды и 3.6 г (35.6 ммоль) триэтиламина. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход очищенного продукта 3.95 г (86.6 %). Т. пл. 150—152 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.95 м (2H, CH_2N), 3.19 м (2H, CH_2N), 3.71 м (4H, CH_2O), 7.86 дт (2H, $\text{H}_{\text{орто}}$), 8.35 дт (2H, $\text{H}_{\text{мета}}$).

Найдено, %: С 46.80; Н 4.70; N 10.93; S 12.56. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 46.87; Н 4.72; N 10.93; S 12.51.

Морфолид бензтиазоллил-2-сульфиновой кислоты (III г). К 1.97 г (6.78 ммоль) S-(бензтиазоллил-2)-S-(морфолино)дифторсульфурана (II г) прибавляли по каплям смесь 0.122 г (6.78 ммоль) воды и 1.37 г (13.6 ммоль) триэтиламина. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход очищенного продукта 1.63 г (90 %). Т. пл.

95—97 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.15 м (2H, CH_2N), 3.36 м (2H, CH_2N), 3.78 м (4H, CH_2O), 7.49 т ($^3J=7.5$ Гц; 1H, H_5), 8.35 д ($^3J=7.8$ Гц; 1H, H_4), 7.73 д ($^3J=7.8$ Гц; 1H, H_7), 7.57 т ($^3J=7.5$ Гц; 1H, H_6).

Найдено, %: С 49.22; Н 4.52; N 10.37; S 23.91. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 49.23; Н 4.51; N 10.44; S 23.89.

Получение диалкиламидов арил- и бензтиазоллил-2-(N-пара-толилсульфонил)-сульфинимидовых кислот (IV а–ж). К суспензии S-арил- или S-(бензтиазоллил-2)-S-(диалкиламино)дифторсульфурана (II) и тщательно высушенного KF в ацетонитриле в токе сухого аргона прибавляли в течение 30 мин по каплям при перемешивании эквимолярное количество пара-толуолсульфамида в ацетонитриле. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 20 °С. Затем растворитель упаривали, остаток растворяли в горячем этаноле и отфильтровывали, фильтрат упаривали и обрабатывали этанолом.

Морфолид фенил-(N-пара-толилсульфонил)-сульфинимидовой кислоты (IV а). К суспензии 3.0 г (12.9 ммоль) S-фенил-S-(морфолино)дифторсульфурана (II а) в 100 мл ацетонитрила и 4.53 г (78 ммоль) сухого KF, при перемешивании и охлаждении в течение 0.5 ч прибавляли по каплям раствор 2.21 г (12.9 ммоль) пара-толуолсульфамида в 10 мл ацетонитрила. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход 4.26 г (90.6 %). Т. пл. 164—166 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.38 с (3H, CH_3); 2.85 м (2H, CH_2N), 3.15 м (2H, CH_2N), 3.69 м (4H, CH_2O), 7.25 д (2H, аромат.), 7.54 м (3H, аромат.), 7.76 дд (2H, аромат.), 7.84 д (2H, аромат.).

Найдено, %: С 55.95; Н 5.68; N 7.69; S 16.89. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 56.02; Н 5.53; N 7.69; S 17.59.

Морфолид пара-толил-(N-пара-толилсульфонил)-сульфинимидовой кислоты (IV б). К суспензии 3.73 г (15.1 ммоль) S-(пара-толил)-S-(морфолино)-дифторсульфурана (II б) в 100 мл ацетонитрила прибавляли 5.26 г (90.6 ммоль) сухого KF и 2.58 г (15.1 ммоль) пара-толуолсульфамида в 10 мл ацетонитрила. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход кристаллизованного продукта 3.8 г (66 %). Т. пл. 111—113 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.38 с (3H, CH_3), 2.41 с (3H, CH_3), 2.84 м (2H, CH_2N), 3.14 м (2H, CH_2N), 3.68 м (4H, CH_2O), 7.23 д (2H, аромат. Н), 7.31 д (2H, аромат. Н), 7.63 (2H, аромат. Н), 7.83 (2H, аромат. Н).

Найдено, %: С 57.21; Н 5.65; N 7.39; S 16.61.

$C_{18}H_{22}N_2O_3S_2$. Вычислено: С 57.12; Н 5.86; N 7.40; S 16.94.

Морфолид 4-фторфенил-(N-пара-толилсульфонил)сульфинимидовой кислоты (IV в). К суспензии 2.9 г (11.5 ммоль) S-(пара-фторфенил)-S-(морфолино)-дифторсульфурана (II в) и 2.9 г (50.0 ммоль) сухого KF в 100 мл ацетонитрила прибавляли 1.97 г (11.5 ммоль) сульфамида в 10 мл ацетонитрила. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход сырого продукта 4.39 г, после перекристаллизации из этанола 3.1 г (70.6 %). Бесцветные кристаллы, т. пл. 105—107 °С. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 2.30 с (3H, CH_3), 2.73 м (2H, CH_2N), 3.05 м (2H, CH_2N), 3.60 м (4H, CH_2O), 7.16 (4H, аромат. H), 7.72 д (4H, аромат. H). Спектр ЯМР ^{19}F ($CHCl_3/CFCl_3$): -107.56 м.д.

Найдено, %: С 53.46; Н 5.01; N 7.26; S 16.70.
 $C_{17}H_{19}FN_2O_3S_2$. Вычислено, %: С 53.39; Н 5.01; N 7.32; S 16.76.

Морфолид 4-нитрофенил-(N-пара-толилсульфонил)сульфинимидовой кислоты (IV г). К суспензии 6.33 г (22.73 ммоль) S-(4-нитрофенил)-S-(морфолино)-дифторсульфурана (II е) и 7.9 г (136.4 ммоль) сухого KF в 25 мл ацетонитрила прибавляли 3.89 г (22.73 ммоль) пара-толуолсульфамида в 15 мл ацетонитрила. Реакцию и выделение вещества проводили по методике, приведенной выше. Выход 7.44 г (80 %). Бесцветные кристаллы, т. пл. 154—156 °С. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 2.38 с (3H, CH_3), 2.82 м (2H, CH_2N), 3.18 м (2H, CH_2N), 3.70 м (4H, CH_2O), 7.24 д ($^3J=7.2$ Гц; 2H, $H_{орто}$), 7I; 2H, $H_{орто}$), 8.33 д ($^3J=7.8$ Гц; 2H, $H_{мета}$).

Найдено, %: С 49.95; Н 4.69; N 10.30; S 15.56.
 $C_{17}H_{19}N_3O_5S_2$. Вычислено: С 49.86; Н 4.68; N 10.26; S 15.66.

Диметиламид бензтиазолил-2-(N-пара-толилсульфонил)сульфинимидовой кислоты (IV д). К суспензии 2.01 г (8.11 ммоль) S-(бензтиазолил-2)-S-(диметиламино)дифторсульфурана (II ж) и 2.83 г (48.7 ммоль) сухого KF в 20 мл ацетонитрила прибавляли 1.39 г (8.11 ммоль) n-толуолсульфамида в 10 мл ацетонитрила. Продукт выделяли, как описано выше. Выход очищенного вещества 2.37 г (77 %). Т. пл. 155—156 °С. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 2.38 с (3H, CH_3), 2.85 с (6H, $N(CH_3)_2$), 7.25 д ($^3J=7.8$ Гц, $H_{орто}$), 7.51 тд ($^3J=7.5$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_5), 7.57 тд ($^3J=7.5$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_6), 7.87 д ($^3J=7.8$ Гц; 2H, $H_{мета}$), 7.94 д ($^3J=7.8$ Гц; 1H, H_7), 8.11 д ($^3J=7.5$ Гц; 1H, H_4).

Найдено: С 50.74, Н 4.66, N 11.05, S 25.30.
 $C_{16}H_{17}N_3O_2S_3$. Вычислено: С 50.64; Н 4.51; N 11.07; S 25.34.

Пиперидид бензтиазолил-2-(N-пара-толилсульфонил)сульфинимидовой кислоты (IV е). К суспензии 2.79 г (9.68 ммоль) S-(бензтиазолил-2)-S-(пиперидино)-дифторсульфурана (II и) и 3.37 г (59.0 ммоль) сухого KF в 20 мл ацетонитрила прибавляли 1.66 г (9.68 ммоль) n-толуолсульфамида в 10 мл ацетонитрила. Продукт выделяли, как описано выше. Выход 3.45 г (85 %). Бесцветные кристаллы, т. пл. 154—156 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.61 м (6H, CH_2), 2.38 с (3H, CH_3), 3.05 м (2H, CH_2N), 3.32 м (2H, CH_2N), 7.25 д ($^3J=6.0$ Гц; 2H, $H_{аромат}$), 7.54 тд ($^3J=7.5$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_5), 7.57 тд ($^3J=7.5$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_6), 7.87 д ($^3J=8.1$ Гц; 2H, $H_{аромат}$), 7.94 д ($^3J=6.9$ Гц; 1H, H_7), 8.11 д ($^3J=6.9$ Гц; 1H, H_4).

Найдено: С 54.31; Н 5.01; N 10.10; S 22.81.
 $C_{19}H_{21}N_3O_2S_3$. Вычислено: С 54.39; Н 5.04; N 10.02; S 22.92.

Морфолид бензтиазолил-2-(N-пара-толилсульфонил)сульфинимидовой кислоты (IV ж). К суспензии 1.82 г (6.27 ммоль) S-(бензтиазолил-2)-S-(морфолино)дифторсульфурана (II к) и 2.2 г (37.6 ммоль) сухого KF в 15 мл ацетонитрила прибавляли 1.07 г (6.27 ммоль) n-толуолсульфамида в 5 мл ацетонитрила. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход 2.3 г (87 %). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.38 с (3H, CH_3), 3.05 м (2H, CH_2N), 3.38 м (2H, CH_2N), 3.70 м (4H, CH_2O), 7.26 д ($^3J=8.1$ Гц; 2H, $H_{аромат}$), 7.52 тд ($^3J=7.2$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_5), 7.58 тд ($^3J=7.2$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_6), 7.86 д ($^3J=8.1$ Гц; 2H, $H_{аромат}$), 7.95 д ($^3J=6.9$ Гц; 1H, H_7), 8.11 д ($^3J=7.5$ Гц; 2H, H_4).

Найдено: С 51.08; Н 4.50; N 9.67; S 22.67.
 $C_{18}H_{19}N_3O_3S_3$. Вычислено: С 51.29; Н 4.54; N 9.97; S 22.81.

Разложение дифторсульфуранов (II г-к). Раствор 5.52 г (0.02 моль) дифторсульфурана (II д) в 20 мл хлористого метилена выдерживали при 25 °С 36 ч. В спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси наблюдался синглетный сигнал ядра фтора при -159.00 м.д., соответствующий фторангидриду пиперидидосульфоксидовой кислоты и синглетный сигнал ядра фтора при -103.19 м.д., соответствующий 4-нитрофторбензолу. Летучие продукты отгоняли в вакууме в ловушку, охлажденную жидким азотом и фракционировали. *4-Нитрофторбензол*. Выход 1.74 г (60 %), т. кип. 96 °С (12 мм рт.ст.). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 7.22 т ($^3J=8.4$ Гц; 2H, аромат. H); 8.27 дд ($^3J_{H-H}=5.4$ Гц, $J_{H-F}=8.4$ Гц; 2H, аромат. H). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3/C_6F_6$, δ , м.д.): -103.19 с.

Найдено, %: С 51.56, Н 3.27, N 10.12.

$C_6H_4FNO_2$. Вычислено, %: С 51.07; Н 2.86; N 9.93.

Раствор 5.51 г (0.02 моль) дифторсульфурана (II з) в 20 мл хлористого метилена выдерживали при 25 °С 10 ч. В спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси наблюдался синглетный сигнал ядра фтора при -162.10 м.д., соответствующий фторангидриду диэтиламидосульфоксидовой кислоты и синглетный сигнал ядра фтора при -73.55 м.д., соответствующий 2-фторбензотиазолу. Летучие продукты отгоняли в ловушку, охлажденную жидким азотом и фракционировали. 2-фторбензотиазол, выход 2.0 г (65 %), т. кип. 35 °С (0.04 мм рт.ст.). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 7.46 тд ($^3J=7.5$ Гц, $^4J=1.2$ Гц; 1H, аромат. H); 7.63 тд ($^3J=7.5$ Гц; $^4J=1.2$ Гц; 1H, аромат. H); 7.71 дд ($^3J=8.1$ Гц; $^4J=1.5$ Гц; $^5J=0.6$ Гц; 1H, аромат. H); 7.82 дд ($^3J=8.1$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, аромат. H). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3/C_6F_6$, δ , м.д.): -73.55 .

Найдено: С 54.99; Н 2.74; N 9.09. C_7H_4FNS .
Вычислено: С 54.89; Н 2.63; N 9.24.

Взаимодействие хлорангидрида морфолидосульфоксидовой кислоты с фторидом калия. В 150 мл колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 6.12 г (0.105 моль) сухого KF и 50 мл ацетонитрила. При перемешивании при 20 °С к суспензии KF в ацетонитриле добавляли по каплям за 0.5 ч раствор 5.4 г (0.035 моль) хлорангидрида морфолидосульфоксидовой кислоты в 10 мл ацетонитрила. После окончания прибавления реакционную смесь перемешивали 2 ч. В спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси наблюдался синглет при -157.75 м.д., соответствующий фторангидриду морфолидосульфоксидовой кислоты.

Диспропорционирование дифторсульфурана (II в). К раствору 2.76 г (0.015 моль) 4-фторфенилтрифторсульфурана в 40 мл диэтилового эфира прибавляли по каплям при перемешивании 2.39 г (0.015 моль) N-триметилсилилморфолина, перемешивали при 20 °С 30 мин, отбирали пробу и записывали спектр ЯМР ^{19}F реакционной смеси. В спектре наблюдался уширенный синглетный сигнал ядер фтора SF_2 -группы в дифторсульфуране (II в) и сигнал ядра фтора в ароматическом кольце. Спустя 4 ч реакционная смесь приобретала оранжевую окраску, в спектре ЯМР ^{19}F наблюдались сигналы, соответствующие исходному 4-фторфенилтрифторсульфурану (I в), дифтор-

сульфурану (II в), и сигнал атома фтора в ароматическом кольце сульфониевой соли. Через 24 ч в спектре реакционной смеси отсутствовали сигналы ядер фтора в дифторсульфуране (II в) и наблюдались только сигналы ядер фтора в 4-фторфенилтрифторсульфуране и в сульфониевой соли (VI в). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.) 58.76 д ($J_{\text{Факс-ФЭКВ}}=57.6$ Гц, 2F, SF_3), -37.20 т ($J_{\text{Факс-ФЭКВ}}=58.1$ Гц, 1F, SF_2), -103.53 с (1F, C_6H_4F), -159.00 с (1F). Летучие продукты отгоняли в вакууме в ловушку, охлажденную жидким азотом. В остатке — S-(4-фторфенил)-S,S-бис(морфолино)сульфонийфторид (VI в), который растворяли в этаноле и приливали к нему насыщенный водный раствор тетрафторбората аммония. Перемешивали 0.5 ч, осадок отфильтровывали, выдерживали 2 ч в вакууме (0.05 мм рт.ст.) и получали S-(4-фторфенил)-S,S-бис(морфолино)сульфоний-тетрафторборат (VII). Спектр ЯМР 1H (DMSO, δ , м.д.): 2.54 м (8H, CH_2), 3.80 м (8H, CH_2), 7.66 т ($J_{\text{HH}}^3=8.4$ Гц, 2H, аромат. H), 7.94 т ($J_{\text{HH}}^3=8.4$ Гц, 2H, аромат. H). Спектр ЯМР ^{19}F (DMSO/ $CFCl_3$) —148.59 (4F), -106.28 (1F).

РЕЗЮМЕ. Взаємодія арил- і 2-бензотіазолілтрифторосулфуранів з вторинними амінами приводить до утворення S-арил- і S-(бензотіазоліл-2)-S-(діалкіламіно)дифторосулфуранів. Досліджено стабільність цих сполук, а також гідроліз та реакцію з аренсульфамідами.

SUMMARY. The interaction of aryl- and benzothiazolyl-trifluorosulfuranes with N-trimethylsilyl dialkylamines leads to the formation of S-aryl- and S-(benzothiazolyl-2)-S-dialkylamino-difluorosulfuranes. The stability of these compounds and their reactions with water and arenesulfonamides were investigated.

1. Sprenger G.H., Cowley A.H. // J. Fluor. Chem. -1976. -7. - P. 333—346.
2. Марковский Л.Н., Пашишник В.Е., Курсанова Н.А. // Журн. орган. химии. -1975. -11, № 1. -С. 74—77.
3. Middleton W.J. // J. Org. Chem. -1975. -40. -P. 547—578.
4. Pashinnik V.E., Martyniuk E.G., Tabachuk M.R. et al. // Synth. Commun. -2003. -33, № 14. -P. 2505—2509.
5. Seel F., Gombler W., Budenz R. // Z. Naturforsch. -1972. -27b. -P. 78—79.
6. Varwig J., Steinbeiser H., Mews R., Glemser O. // Z. Naturforsch. -1974. -29b. -P. 813, 814.