

А. М. Сипягин, В. С. Еншов, С. А. Каштанов, Д. С. Трешер<sup>а</sup>

#### 4-ПЕРФТОРАЛКИЛТИО-2,6-ДИНИТРОХЛОРБЕНЗОЛЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Впервые перфторалкилированием бис(4-хлор-3,5-динитрофенил)дисульфида в присутствии бисперфторалкилкарбоксилатов ксенона получены 4-перфторалкилтио-2,6-динитрохлорбензолы. При взаимодействии этих соединений с этилксантогенатом калия происходит только замещение атома хлора. Реакция с N,N-диметилдитиокарбаматом натрия приводит к нуклеофильному замещению нитрогруппы с образованием 1,3-бенздитиол-2-она, тогда как при действии эфира тиогликолевой кислоты протекает внутримолекулярная конденсация с образованием N-оксидов бензотиазолов.

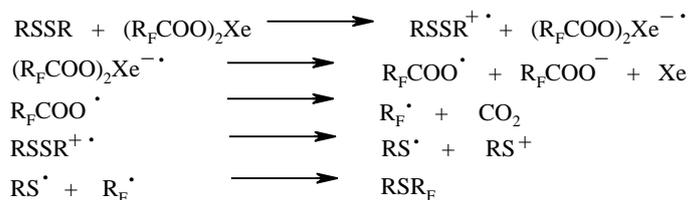
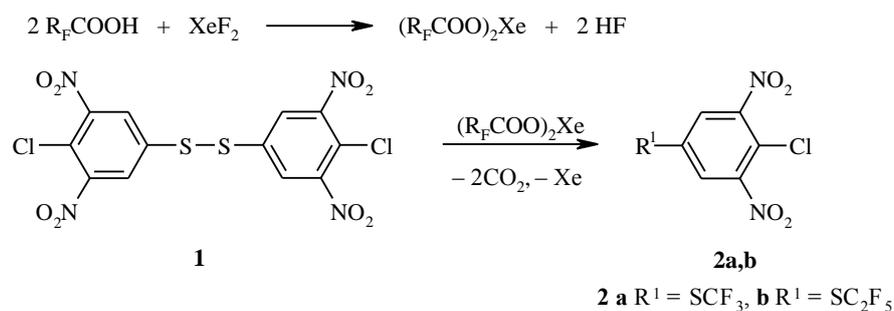
**Ключевые слова:** 2,6-динитро-4-трифторметилтио-1-этилтиобензол, 7-нитро-5-перфторалкилтио-2-этоксикарбонилбензотиазол-N-оксид, 7-нитро-6-трифторметилтио-1,3-бенздитиол-2-он, 4-перфторалкилтио-2,6-динитрохлорбензолы, гетероциклизация, перфторалкилирование ароматических дисульфидов.

Известно, что замещение атома водорода в ароматических и гетероциклических системах на перфторалкилгруппы может существенно влиять на изменение физических и биологических свойств таких молекул [1]. Введение же "суперлипофильных" перфторалкилтиогрупп  $SR_F$  ( $R_F = CF_3$ ,  $C_2F_5$  и т. д.), которые имеют наиболее высокие значения индексов липофильности [2], может существенно увеличить биологический эффект конечных соединений [3].

В соответствии с нашими текущими научными интересами мы разрабатываем синтез новых синтонов, содержащих как "суперлипофильные" заместители, так и функциональные группы, способные реагировать с различными нуклеофильными агентами. Это могут быть, например, атомы галогенов или нитрогруппы, входящие в состав ароматических и гетероциклических соединений, активированные другими электроноакцепторными заместителями [4]. Такой подход, по нашему мнению, мог бы обеспечить синтез новых соединений с потенциальной биологической активностью.

В настоящей работе мы описываем реакции гетероциклизации на основе двух новых 4-перфторалкилтиопроизводных 3,5-динитрохлорбензола, синтезированных перфторалкилированием бис(3,5-динитро-4-хлорфенил)дисульфида (**1**). Причем соединение **1** впервые было получено восстановлением соответствующего сульфохлорида смесью  $HBr/PhOH$  в уксусной кислоте по методу [5]. Недавно мы разработали метод перфторалкилирования гетероциклических тиолов и дисульфидов на основе термолитических реакций с бис(перфторалкилкарбоксилатами) двухвалентного ксенона [6]. В случае дисульфида **1** метод был успешно распространен на класс

ароматических соединений. В общем, процесс перфторалкилирования соединения **1** может быть инициирован переносом электрона от дисульфида RSSR к молекуле бисперфторалкилкарбоксилата ксенона с образованием катион-радикала и анион-радикала [7]. Последний превращается в смесь перфторалкильного радикала, перфторалканоата, диоксида углерода и ксенона, в то время как катион-радикал может распадаться на две частицы  $RS^\bullet$  и  $RS^+$  соответственно. Рекомбинация радикалов  $RS^\bullet$  и  $R_F^\bullet$  приводит к образованию ожидаемых производных **2a** или **2b**.

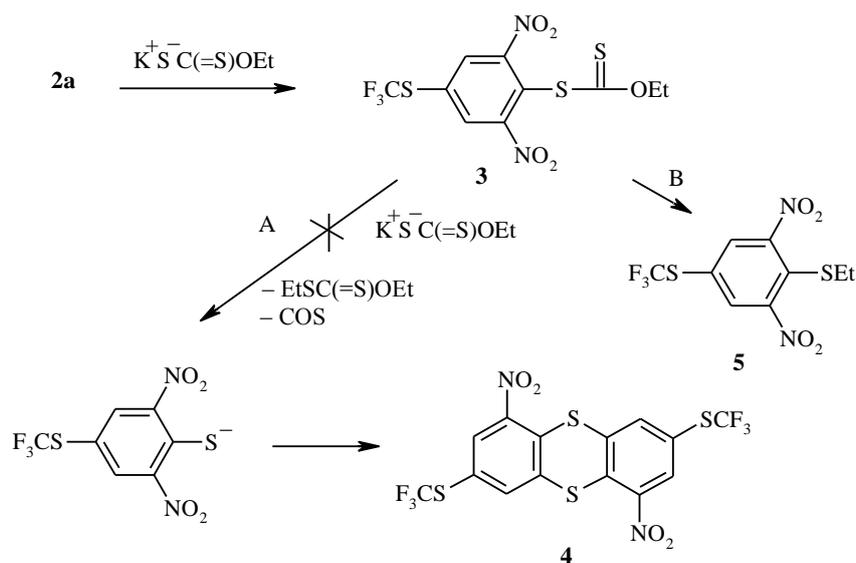


Максимальный выход соединения **2a**, составляющий 70%, был достигнут при молярном соотношении реагентов дисульфид – перфторалкилкарбоновая кислота – дифторид ксенона, 1:5:4. При использовании меньших количеств перфторкарбоновой кислоты и  $XeF_2$  часть дисульфида **1** остается в реакционной смеси без изменений. Было также установлено значительное влияние растворителя (трифторуксусная, перфторпропионовая кислоты, хлористый метилен и ацетонитрил) на выходы соединений **2a** и **2b**. Наилучшие результаты получены, когда процесс перфторалкилирования проводят в растворе хлористого метилена, в котором наблюдается относительно высокая растворимость исходного дисульфида **1**. Соединения **2a** и **2b** – светло-коричневые или желтые кристаллы.

В спектре ЯМР  $^{19}F$  соединения **2a** наблюдается синглет атомов фтора группы  $CF_3S$  при  $-41.62$  м. д. Два сигнала (квартет при  $-90.88$  и триплет при  $-82.74$  м. д.) подтверждают наличие фрагмента  $C_2F_5S$  в молекуле соединения **2b**. В спектре ЯМР  $^{13}C$  соединения **2a** присутствуют 5 сигналов, один из которых (квартет с  $^1J_{C-F} = 310$  Гц) принадлежит группе  $CF_3$ . Два других наблюдаются в виде триплетов: при  $126.6$  м. д. ( $^3J_{C-SCF_3} = 2.7$  Гц) относится к атому углерода, непосредственно связанному с фрагментом  $SCF_3$ , а при  $134.2$  м. д. ( $^4J_{C-SCF_3} = 1.1$  Гц) – к атомам  $C_{(4)}$  и  $C_{(5)}$ . Синглет при  $149.8$  м. д. принадлежит атому углерода, связанному с атомом хлора.

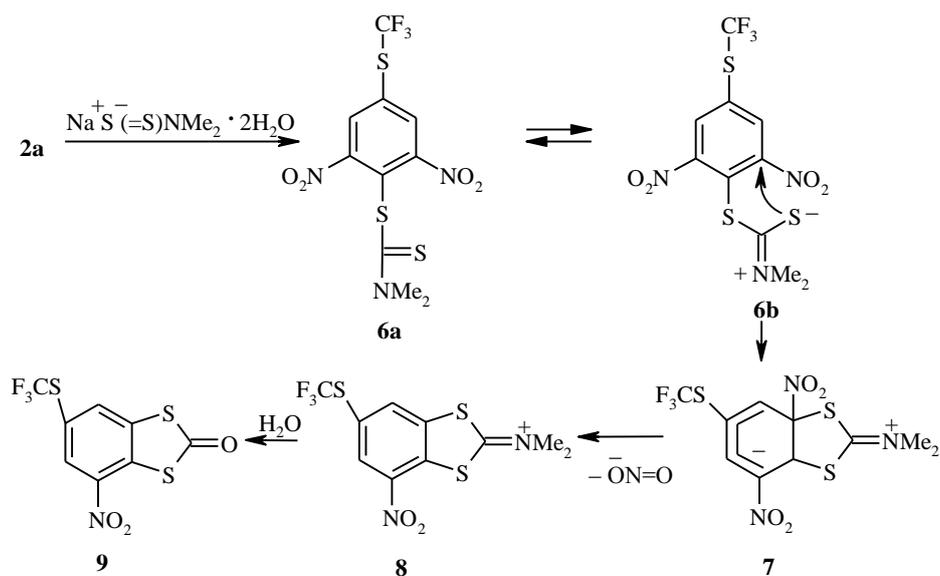
Известно, что атом хлора, также как и одна из нитрогрупп в молекуле 1-хлор-2,6-динитробензотрифторида-4 являются легко уходящими группами в реакциях с нуклеофильными агентами, а в присутствии бифункциональных серосодержащих реагентов, таких как этилксантогенат калия, N,N-диметилдитиокарбамат натрия, могут даже протекать двухстадийные внутримолекулярные процессы замещения с образованием конденсированных гетероциклов [8, 9].

Так, в реакции соединения **2a** с этилксантогенатом калия (по аналогии с CF<sub>3</sub>-аналогом [9]) следовало ожидать образования тиантрена **4** в соответствии с направлением А.



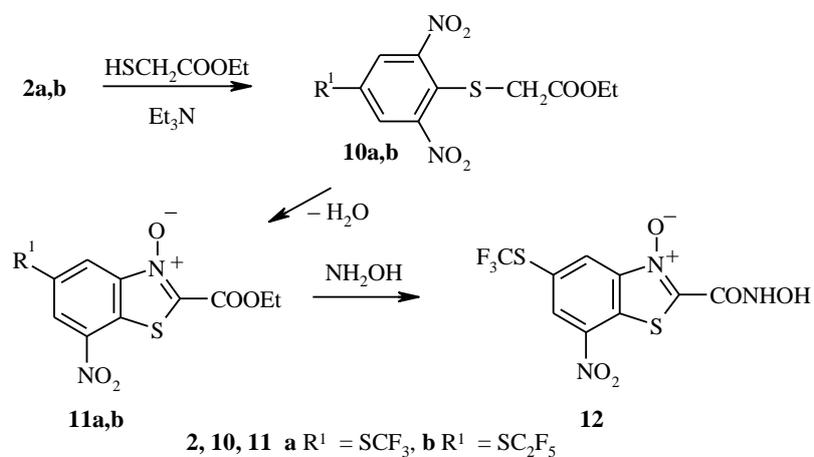
Однако, на самом деле, было реализовано направление В, которое включает первоначальное замещение атома хлора в молекуле синтона **2a** этилксантогенат-анионом с образованием интермедиата **3** и последующее превращение последнего в этилтиопроизводное **5**, протекающее с потерей молекулы COS.

Более успешной оказалась попытка синтеза производного 1,3-бенздитиол-2-она в реакции динитрохлорбензола **2a** с N,N-диметилдитиокарбаматом натрия. С выходом 40% удалось впервые получить замещенный группой CF<sub>3</sub>S 1,3-бензодитиол-2-он **9** и тем самым расширить возможности применения этого общего метода для синтеза важного класса органических соединений, являющихся предшественниками тетрагидрофульваленов. Образование 1,3-бенздитиол-2-она **9** можно представить как результат первоначального замещения атома хлора в молекуле синтона **2a** N,N-диметилдитиокарбаматным фрагментом, последующего отщепления одной из нитрогрупп в виде нитрит-иона из  $\sigma$ -комплекса **7** в результате внутримолекулярной атаки отрицательно заряженного атома серы мезомерной формы **6b** и, наконец, гидролиза иминиевого интермедиата **8** в присутствии молекул воды, входящих в состав исходного N,N-диметилдитиокарбамата натрия:



Впрочем, можно предложить и ион-радикальный механизм внутримолекулярной гетероциклизации интермедиата **6a** по аналогии с данными работы [10]. Присутствие 1,3-дитиол-2-онового фрагмента в молекуле соединения **9** подтверждается наличием синглета карбонильного атома углерода в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  при 189.0 м. д., полос поглощения в ИК спектре при 1704 и 1666  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для связи  $\text{C}=\text{O}$ , а также основным направлением масс-спектрального распада, связанного с потерей молекулы  $\text{CO}$  молекулярным ионом [11].

Другая возможность использования соединений **2a** и **2b** для синтеза гетероциклических соединений может быть представлена на примере реакций с этилтиогликолятом [12], протекающих с образованием производных бензтиазол-N-оксида **11**. В этом случае происходит замещение атома хлора фрагментом этилтиогликолята (интермедиат **10a,b**), а последующая внутримолекулярная конденсация его с нитрогруппой приводит к гетероциклизации. Превращение этилового эфира **11a** в гидроксамовую кислоту **12** дает дополнительную информацию о реакционной способности этих гетероциклических соединений:



Бензтиазольный фрагмент соединения **11a** в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  характеризуется наличием 7 сигналов атомов углерода: два наиболее интенсивных сигнала при 132.4 и 132.7 м. д. принадлежат атомам  $\text{C}_{(4)}$  и  $\text{C}_{(6)}$ , связанным с протонами. Сигналы атомов  $\text{C}_{(5)}$  и  $\text{C}_{(7)}$  при группах  $\text{NO}_2$  и  $\text{SCF}_3$  в бензольном ядре имеют химические сдвиги 142.4 и 123.4 м. д., соответственно, и достаточно близки к значениям таковых в соединении **9**. Атомы углерода тиазольного цикла наблюдаются в виде трех синглетов при 126.1, 137.4 и 147.0 м. д. и принадлежат атомам  $\text{C}_{(2)}$ ,  $\text{C}_{(8)}$  и  $\text{C}_{(9)}$  соответственно. Этоксикарбонильный фрагмент проявляется в виде сигнала карбонильного атома углерода при 156.5, а также двух сигналов этильной группы при 14.1 и 63.3 м. д., а в ИК спектрах наблюдается интенсивная полоса поглощения карбонильной группы при  $1740\text{ см}^{-1}$ . Фрагмент N–O обнаруживается по наличию в масс-спектрах интенсивных ионов  $[\text{M}-\text{O}]^+$ , типичных для распада молекулярных ионов гетероциклических N-оксидов [13].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля 60, 230–400 mesh (Merck), ТСХ – на пластинках с силикагелем 60  $\text{F}_{254}$  (Merck). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  были записаны на спектрометрах Bruker AM-360 (360 МГц) или AM-500 (500 МГц) с использованием TMS или  $\text{CFCl}_3$  в качестве внутренних стандартов. ИК спектры зарегистрированы на приборе BioRad FTS-40 FT-IR и Specord M-80. ГЖХ-МС анализ был проведен на гжх-масс-спектрометре Hewlett-Packard 5890 (70 эВ) с использованием 30 м капиллярной колонки, покрытой HP1 маслом. Масс-спектры высокого разрешения были записаны на масс-спектрометре VG Autospec, точность измерения  $\pm 0.002$  дальтона.

**Бис(4-хлор-3,5-динитрофенил)дисульфид (1)**. Этот исходный ароматический дисульфид получают в процессе трехстадийного синтеза. На первой стадии получают калиевую соль 4-хлор-3,5-динитробензолсульфокислоты из хлорбензола [14], на второй – соль превращают в соответствующий сульфохлорид по Ульману [15]. На третьей – 20 г (66.4 ммоль) сульфонилхлорида растворяют при перемешивании в 340 мл ледяной  $\text{AcOH}$ , насыщенной 35 г газообразного  $\text{HCl}$ . К реакционной смеси добавляют 6.9 г фенола и осторожно нагревают до  $55\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$  (экзотермическая реакция). Реакционную смесь перемешивают 26 ч при  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом выпадает светло-желтый осадок. Охлаждают, осадок отделяют фильтрованием, промывают  $\text{AcOH}$ ,  $\text{EtOH}$  и сушат. Получают 14 г соединения **1** (90%). Осадок перекристаллизовывают из ледяной  $\text{AcOH}$ . Получают 13.3 г желтого кристаллического вещества, т. пл.  $188\text{--}189\text{ }^\circ\text{C}$  (из  $\text{AcOH}$ ). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3063 (C–H), 1536, 1351, 1278, 1129, 1054, 914, 883, 722. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8.09 (с). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 466 ( $[\text{M}]^+$ , 73), 234 ( $[\text{M}/2+1]^+$ , 100), 233 ( $[\text{M}/2]^+$ , 23), 218 (8), 188 (31). Найдено:  $m/z$  465.883  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ . Вычислено:  $M$  465.885.

**Перфторалкилирование бис(4-хлор-3,5-динитрофенил)дисульфида (1)** (общая методика). Добавляют 4.0 г (8.57 ммоль) дисульфида **1** при  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  и перемешивании к смеси  $\text{XeF}_2$  и перфторалкилкарбоновой кислоты в 15–20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (при молярном соотношении дисульфид– $\text{XeF}_2$ –перфторалкилкарбоновая кислота, 1:4:5). Перемешивание продолжают при постепенном нагревании реакционной смеси до комнатной температуры. Окончание реакции определяют по прекращению выделения газа. Реакционную смесь промывают насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , отделяют органический слой и сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления растворителя в вакууме остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент гексан–бензол, 1:2).

**2,6-Динитро-4-трифторметилтиохлорбензол (2a)**. Выход 70%, светло-коричневые кристаллы, т. пл.  $35\text{--}37\text{ }^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8.27 (с). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.:  $-41.62$  (с). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 123.6, 126.6 (к,  $^3J_{\text{C-SCF}_3} = 2.7$ ); 128.3 (к,  $J_{\text{C-F}} = 310.1$ ); 134.2 (к,  $^4J_{\text{C-SCF}_3} = 1.1$ ); 149.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 302 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 283 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 5), 256 ( $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ , 1), 233 ( $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$ , 2), 210 ( $[\text{M}-2\text{NO}_2]^+$ , 9), 141 ( $[\text{M}-2\text{NO}_2-\text{CF}_3]^+$ , 16), 69 ( $[\text{CF}_3]^+$ , 9). Найдено:  $m/z$  301.937  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_7\text{H}_2\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено:  $M$  301.938.

**2,6-Динитро-4-пентафторэтилтиохлорбензол (2b).** Выход 66%, желтые кристаллы, т. пл. 65–67 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 8.27 (с). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д., J (Гц): –90.88 (2F, к, J<sub>F-F</sub> = 3.3); –82.74 (3F, т, J<sub>F-F</sub> = 3.3). Масс-спектр, m/z (I, %): 352 ([M]<sup>+</sup>, 100), 316 ([M–HCl]<sup>+</sup>, 1), 283 ([M–CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6), 237 ([M–CF<sub>3</sub>, –NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 2), 233 ([M–C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 4), 191 (2), 187 (1), 106 (20). Найдено: m/z 351.934 [M]<sup>+</sup>. C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено: M 351.934.

**Реакция 2,6-динитро-4-трифторметилтиохлорбензола (2a) с этилксантогенатом калия.** К перемешиваемому раствору 0.44 г (2.75 ммоль) этилксантогената калия в 3 мл ДМФА добавляют 2.48 ммоль соединения **2a** одной порцией. Реакционную смесь нагревают до 80 °С и выдерживают при перемешивании 10 ч, а затем при комнатной температуре еще 5 ч. Растворитель удаляют в вакууме, остаток промывают 10% раствором соляной кислоты и экстрагируют хлороформом. Органический слой отделяют, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель упаривают. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент бензол–гексан, 1:2).

**2,6-Динитро-4-трифторметилтио-1-этилтиобензол (7b).** Выход 28%, оранжевые кристаллы, т. пл. 50–52 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д., J (Гц): 1.26 (3H, т, J = 7.5, CH<sub>3</sub>); 2.94 (2H, к, J = 7.5, CH<sub>2</sub>); 8.12 (2H, с, Ar). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: –41.63 (с). Масс-спектр, m/z (I, %): 328 ([M]<sup>+</sup>, 54), 300 ([M–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 32), 283 ([M–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, –OH]<sup>+</sup>, 67), 270 ([M–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, –NO]<sup>+</sup>, 73), 223 ([M–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, –HNO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 26), 206 ([M–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, –2HNO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 176 (82). Найдено: m/z 327.978 [M]<sup>+</sup>. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено: M 327.980.

**Реакция 2,6-динитро-4-трифторметилтиохлорбензола (2a) с N,N-диметилдитиокарбаматом натрия.** К перемешиваемому при комнатной температуре раствору 1 г (2.8 ммоль) соединения **2a** в 6 мл ДМСО добавляют по каплям раствор 0.5 г N,N-диметилдитиокарбамата натрия в 6 мл ДМСО. Перемешивание продолжают 24 ч, затем к смеси добавляют 150 мл воды, экстрагируют хлороформом (75 мл × 3). Объединенные экстракты промывают трижды водой, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют, а остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент бензол–гексан, 1:1).

**4-Нитро-6-трифторметилтио-1,3-бенздитиол-2-он (9).** Выход 0.33 г (40%), т. пл. 93–94 °С, желтые кристаллы. ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>), ν, см<sup>–1</sup>: 1704, 1666 (C=O), 1542, 1339 (N–O), 1173, 1146, 1105 (CF<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д., J (Гц): 8.11 (д, J = 1.25, Ar); 8.62 (д, J = 1.25, Ar). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: –42.07 (с, SCF<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д., J (Гц): 124.8 (к, J<sub>C(5)–SCF<sub>3</sub></sub> = 2.4, C<sub>(5)</sub>); 129.4 (к, J<sub>C–F</sub> = 308, CF<sub>3</sub>); 130.9, 135.4 (C<sub>(4)</sub>, C<sub>(6)</sub>); 134.2, 138.2 (C<sub>(1)</sub>, C<sub>(2)</sub>); 143.6 (уш. с, C<sub>(3)</sub>); 189.0 (с, C=O). Масс-спектр, m/z (I, %): 368 ([M]<sup>+</sup>, 100), 294 ([M–F]<sup>+</sup>, 2), 285 ([M–CO]<sup>+</sup>, 57), 239 ([M–CO, –NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 4), 216 (3), 209 (3), 170 (11). Найдено: m/z 312.915 [M]<sup>+</sup>. C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено: M 312.914.

**Реакции 2,6-динитро-4-перфторалкилтиохлорбензолов (2a,b) с этилтиогликолятом** (общая методика). К перемешиваемой смеси 7.6 ммоль 2,6-динитро-4-перфторалкилхлорбензола **2a,b** и 0.9 г (7.6 ммоль) этилтиогликолята в этаноле добавляют при перемешивании и охлаждении льдом 1.2 мл (8.4 ммоль) триэтиламина. Выдерживают реакционную смесь при комнатной температуре и перемешивании в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, EtOH и сушат.

**7-Нитро-5-трифторметилтио-2-этоксикарбонилбензтиазол-N-оксид (9b).** Выход 75%, оранжевые кристаллы, т. пл. 134–136 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см<sup>–1</sup>: 1740 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д., J (Гц): 1.46 (3H, т, J = 7.2, CH<sub>3</sub>); 4.53 (2H, к, J = 7.2, CH<sub>2</sub>); 8.84 (2H, с, Ar). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: –42.03 (с). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д., J (Гц): 14.1 (Me), 63.3 (CH<sub>2</sub>), 125.7 (C<sub>(5)</sub>), 126.1 (C<sub>(2)</sub>), 128.6 (к, J<sub>C–F</sub> = 310.0, CF<sub>3</sub>), 132.4, 132.7 (C<sub>(4)</sub>, C<sub>(6)</sub>), 137.4 (C<sub>(8)</sub>), 142.4 (C<sub>(7)</sub>), 147.0 (C<sub>(9)</sub>), 159.5 (C=O). Масс-спектр, m/z (I, %): 368 ([M]<sup>+</sup>, 6), 352 ([M–O]<sup>+</sup>, 39), 333 ([M–O, –F]<sup>+</sup>, 14), 322 ([M–NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 30), 307 ([M–O, –EtO]<sup>+</sup>, 39), 280 ([M–O, –EtO, –HCN]<sup>+</sup>, 100), 250 (20), 234 (27), 222 (13). Найдено: m/z 367.976 [M]<sup>+</sup>. C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено: M 367.975.

**7-Нитро-5-пентафторэтилтио-2-этоксикарбонилбензтиазол-N-оксид (9c).** Выход 66.7%, оранжевые кристаллы, т. пл. 145–147 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см<sup>–1</sup>: 1740 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д., J (Гц): 1.48 (3H, т, J = 7.2, CH<sub>3</sub>); 4.56 (2H, к, J = 7.2, CH<sub>2</sub>); 8.85 (1H, с, Ar); 8.88 (1H, д, J = 1.7, Ar). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: –91.15 (2F, с, CF<sub>2</sub>); –82.62 (3F, с, CF<sub>3</sub>). Масс-спектр, m/z (I, %): 418 ([M]<sup>+</sup>, 20), 402 ([M–O]<sup>+</sup>, 55), 386 (15), 372 ([M–NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 17), 357 ([M–O, –EtO]<sup>+</sup>, 48), 346 ([M–EtO, –HCN]<sup>+</sup>, 28), 330 ([M–O, –EtO, –HCN]<sup>+</sup>, 100), 311 (14), 284 (25). Найдено: m/z 417.973 [M]<sup>+</sup>. C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено: M 417.972.

**7-Нитро-5-трифторметилниобензтиазол-N-оксид-2-ил гидроксамовая кислота (10).**  
К раствору 0.5 г (1.36 ммоль) соединения **9b** в MeOH при перемешивании добавляют смесь 0.11 г (1.63 ммоль) гидрохлорида гидроксилamina и 0.13 г гидроксида натрия в MeOH. Перемешивание продолжают примерно 5 ч, затем растворитель удаляют, остаток растворяют в воде, раствор подкисляют соляной кислотой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, метанолом и сушат. Выход 51%, т. пл. 229–231 °С, оранжевые кристаллы. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3450, 3150 (ОН, NH), 1650 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMCO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 8.54 (1H, с, Ar); 8.53 (1H, с, Ar); 11.83 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –42.45. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 355 ( $[\text{M}]^+$ , 2), 339 ( $[\text{M}-\text{O}]^+$ , 3), 323 (12), 305 (14), 295 (15), 280 (53), 275 (27), 250 (35), 234 (29), 206 (16). Найдено:  $m/z$  354.955  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_9\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$ . Вычислено: М 354.954.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications*, Ed. R. E. Banks, Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1979, 125.
2. T. Fujita, J. Iwasa, C. Hansch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5175 (1964).
3. Л. М. Ягупольский, *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*, Наукова думка, Киев, 1988, **10**, 275.
4. A. M. Sipyagin, V. S. Enshov, C. P. Bateman, B. D. Mullen, J. S. Thrasher, in *Abstracts of 12th European Symposium on Fluorine Chemistry*, Berlin, Germany, 1998, ПII–96.
5. В. О. Лукашевич, *ДАН*, **103**, 627 (1955).
6. В. С. Еншов, С. А. Каштанов, И. В. Ефремов, И. А. Помыткин, А. М. Сипягин, Н. Н. Алейников, *ХГС*, 1703 (1995).
7. M. Yoshida, T. Yoshida, M. Kobayashi, N. Kamigata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 909 (1989).
8. K. Rasheed, J. D. Warkentin, *J. Org. Chem.*, **44**, 267 (1979).
9. J. J. D'Amico, C. C. Tung, W. E. Dahl, D. J. Dahm, *J. Org. Chem.*, **42**, 2896 (1977).
10. А. М. Сипягин, И. В. Ефремов, *ХГС*, 1088 (1996).
11. А. М. Сипягин, С. В. Пальцун, А. В. Пиюк, Н. Н. Свешников, В. И. Козловский, З. Г. Алиев, *ЖОрХ*, **29**, 1872 (1993).
12. K. Wagner, H. Heitzer, L. Oehlmann, *Chem. Ber.*, **106**, 640 (1973).
13. Н. С. Вульфсон, В. Г. Заикин, А. И. Микая, *Масс-спектрометрия органических соединений*, Химия, Москва, 1986, 139.
14. *Organic Synth.*, Coll., **4**, 364 (1963).
15. F. Ullmann, G. Engi, N. Wosnessensky, E. Kuhn, E. Herre, *Ann.*, **366**, 103 (1909).

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка 142432, Московская обл.,  
Россия  
e-mail: sip@icpr.ac.ru

Поступило в редакцию 12.04.2000

<sup>a</sup>The University of Alabama  
Department of Chemistry  
Tuscaloosa, AL 35487-0336, USA  
e-mail: fluorine@bama.ua.edu