

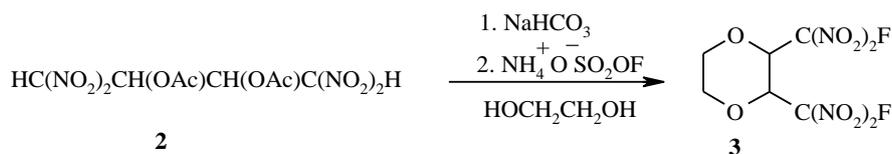
Б. С. Федоров, Н. И. Головина, С. П. Смирнов, И. Ш. Абдрахманов,
А. И. Фиркин, Л. О. Атовмян

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2,3-БИС(ДИНИТРОФТОРМЕТИЛ)ДИОКСАНА-1,4

Впервые в ряду алифатических полинитросоединений на примере взаимодействия диацетата 1,1,4,4-тетранитробутандиола-2,3 с фторокси-сульфатом аммония в присутствии бикарбоната натрия и этиленгликоля осуществлена модификация динитрометильной группы в динитрофторметильную. Синтезирован ранее неизвестный 2,3-бис(динитрофторметил)-диоксан-1,4, строение которого установлено методом РСА.

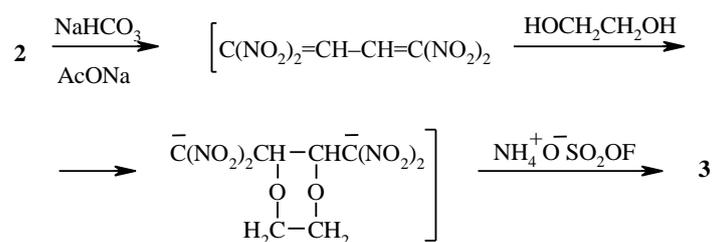
Ключевые слова: аммоний фтороксисульфат, 2,3-бис(динитрофторметил)-диоксан-1,4, РСА, фторирование.

Неорганические соли фтороксисульфата [1] находят в последнее время все большее применение в синтетической органической химии в качестве мягких фторирующих агентов для элементоорганических, ароматических и нитроароматических соединений [2–4]. Вместе с тем до настоящего времени отсутствуют данные по их использованию для введения атомов фтора в соединения, содержащие динитрометильные группы. С целью восполнения этого пробела, мы предприняли попытку синтеза диацетата 1,4-дифтор-1,1,4,4-тетранитробутандиола-2,3 (**1**) исходя из диацетата 1,1,4,4-тетранитробутандиола-2,3 (**2**) и фтороксисульфата аммония. Мы полагали, что в случае успеха этот новый метод синтеза динитрофторметильных соединений мог бы оказаться предпочтительнее прямого фторирования элементарным фтором. Следует отметить, что диацетат **2** весьма лабилен в щелочных средах и, очевидно, по этой причине до сих пор не удалась попытка его прямого фторирования элементарным фтором с получением динитрофторметильного соединения **1**. Оказалось, что реакция протекает более сложно и при взаимодействии диацетата **2** с фтороксисульфатом аммония в присутствии NaHCO_3 в среде этиленгликоля вместо ожидаемого соединения **1** нами было выделено ранее неизвестное гетероциклическое соединение – 2,3-бис(динитрофторметил)диоксан-1,4 (**3**). Диоксан **3** образуется с выходом 60% при последовательной обработке раствора диацетата **2** в этиленгликоле сначала водным раствором бикарбоната натрия, а затем водным раствором фтороксисульфата аммония.



В реакции затрагиваются как vicinalные сложноэфирные группы, принимающие участие в образовании диоксанового цикла, так и динитрометильные группировки, по которым протекает реакция фторирования. Заметим также, что этиленгликоль, который мы использовали в качестве реакционной среды, сам участвует в реакции циклообразования в качестве реагента. Соединение **3** легко очищается кристаллизацией из 70% HNO₃.

Полученный результат можно объяснить следующей последовательностью реакций: дезацилирование диацетата **2** до промежуточного интермедиата – 1,1,4,4-тетранитро-1,3-бутадиена; его циклизация с этиленгликолем с образованием дианиона 2,3-бис(динитрометил)диоксана-1,4 и, наконец, фторирование.



При этом легкость протекания стадии дезацилирования соединения **2** в присутствии нуклеофильных веществ и образование *in situ* 1,1,4,4-тетранитро-1,3-бутадиена хорошо согласуются с данными [5, 6].

Согласно данным РСА молекула **3** в кристалле располагается в общей позиции, однако хорошо прослеживается локальная ось симметрии 2-го порядка, проходящая ортогонально связи C(2)–C(3) (рисунок).

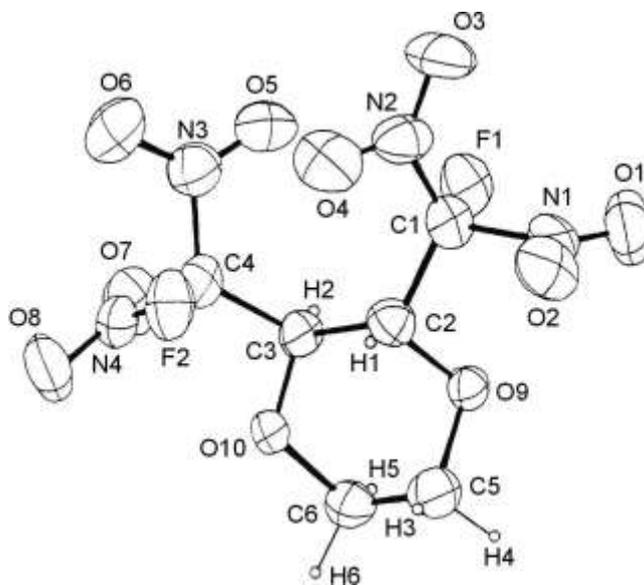


Рис. 1. Молекула соединения **3**

Ранее нами [7] было показано, что в молекулах галогенпроизводных 1,1,4,4-тетранитробутандиола-2,3 наблюдается притягивающее взаимодействие между атомами галогена и кислорода нитрогрупп в галогендинитрометильном фрагменте. При этом две неподеленные электронные пары атома галогена одновременно взаимодействуют с верхними уровнями НЭП π -типа обеих нитрогрупп в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях. В свою очередь, антисвязывающая комбинация НЭП может взаимодействовать с вакантной разрыхляющей МО полярной связи C–N. В конечном итоге p - π -взаимодействие и приводит к сближению атомов $O \cdots NaI$, а также к укорачиванию связей N–O, C–NaI и удлинению связей C–N, что полностью согласуется с расчетами и экспериментом.

В молекуле диоксана **3** динитроформетильный фрагмент имеет аналогичное, характерное для этой группы соединений, строение: атом фтора довольно точно располагается в плоскости одной из нитрогрупп, одновременно оставаясь приблизительно в плоскости второй нитрогруппы. Внутримолекулярные невалентные контакты между атомами фтора и атомами кислорода нитрогруппы в этой молекуле существенно укорочены по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. Эти расстояния следующие: $F(1) \cdots O(1) = 2.511$ и $F(2) \cdots O(8) = 2.508$ Å. Расчеты по программе молекулярной механики (ММХ) приводят к новой ненапряженной конформации молекулы с расстояниями $F \cdots O > 2.6$ Å, т. е. к новым конформационным углам, отличным от таковых в реальной молекуле.

Следовательно, можно предположить, что стабилизация напряженной конформации молекулы **3** в кристалле достигается за счет орбитальных взаимодействий между нитрогруппами и атомом фтора.

Длины связей (табл. 1) в соединении **3** альтернированы: связи C(1)–C(2) и C(3)–C(4) – повышенной кратности, при ослаблении связи C(2)–C(3). В шестичленном цикле C(2)O(9)C(5)C(6)O(10)C(3), имеющем конформацию "кресло", связи также альтернированы. При этом связи C(2)–O(9) = 1.408 и C(3)–O(10) = 1.421 Å короче связей O(9)–C(5) = 1.454 и O(10)–C(6) = 1.445 Å, а связь C(5)–C(6) = 1.47 Å существенно короче простой ординарной связи C–C.

Таблица 1

Длины связей в молекуле **3** ($\times 10^4$)

Связь	l , Å	Связь	l , Å
F(1)–C(1)	1.325(6)	F(2)–C(4)	1.332(6)
O(10)–O(3)	1.421(6)	O(10)–C(6)	1.445(7)
O(9)–C(2)	1.408(6)	O(9)–C(5)	1.454(9)
N(1)–C(1)	1.551(8)	N(1)–O(1)	1.211(6)
N(1)–O(2)	1.209(7)	N(4)–O(7)	1.212(6)
N(4)–O(8)	1.207(6)	N(4)–C(4)	1.549(7)
C(2)–C(1)	1.526(7)	C(2)–C(3)	1.551(8)
C(2)–H(1)	0.990(5)	C(1)–N(2)	1.535(6)
N(3)–C(4)	1.515(7)	N(3)–O(5)	1.205(6)
N(3)–O(6)	1.211(6)	C(4)–C(3)	1.528(7)
O(3)–N(2)	1.199(6)	C(3)–H(2)	0.950(5)
O(4)–N(2)	1.213(6)	C(6)–C(5)	1.470(1)
C(6)–H(6)	0.980(5)	C(6)–H(5)	0.980(5)
C(5)–H(3)	1.040(6)	C(5)–H(4)	0.990(8)

Т а б л и ц а 2

Валентные углы в молекуле 3 ($\times 10^4$)

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(3)–O(10)–C(6)	113.2(4)	C(2)–O(9)–C(5)	112.3(5)
C(1)–N(1)–O(1)	116.8(5)	C(1)–N(1)–O(2)	114.8(5)
O(1)–N(1)–O(2)	128.4(5)	O(7)–N(4)–O(8)	128.2(5)
O(7)–N(4)–C(4)	114.6(4)	O(8)–N(4)–C(4)	117.2(4)
O(9)–C(2)–C(1)	101.3(4)	O(9)–C(2)–C(3)	107.2(4)
O(9)–C(2)–H(1)	114.0(3)	C(1)–C(2)–C(3)	117.9(5)
C(1)–C(2)–H(1)	107.0(3)	C(3)–C(2)–H(1)	110.0(3)
F(1)–C(1)–N(1)	107.5(4)	F(1)–C(1)–C(2)	114.2(4)
F(1)–C(1)–N(2)	107.7(4)	N(1)–C(1)–C(2)	108.0(4)
N(1)–C(1)–N(2)	102.9(4)	C(2)–C(1)–N(2)	115.6(4)
C(4)–N(3)–O(5)	117.4(4)	C(4)–N(3)–O(6)	115.7(5)
O(5)–N(3)–O(6)	126.9(5)	F(2)–C(4)–N(4)	107.5(4)
F(2)–C(4)–N(3)	107.7(4)	F(2)–C(4)–C(3)	113.2(4)
N(4)–C(4)–N(3)	102.4(4)	N(4)–C(4)–C(3)	108.5(4)
N(3)–C(4)–C(3)	116.7(4)	O(10)–C(3)–C(2)	108.0(4)
O(10)–C(3)–C(4)	99.3(4)	O(10)–C(3)–H(2)	112.0(3)
C(2)–C(3)–C(4)	118.4(5)	C(2)–C(3)–H(2)	111.0(3)
C(4)–C(3)–H(2)	108.0(3)	C(1)–N(2)–O(3)	115.8(4)
C(1)–N(2)–O(4)	116.4(4)	O(3)–N(2)–O(4)	127.8(5)
O(10)–C(6)–C(5)	108.8(6)	O(10)–C(6)–H(6)	103.0(3)
O(10)–C(6)–H(5)	110.0(3)	C(5)–C(6)–H(6)	112.0(3)
C(5)–C(6)–H(5)	112.0(3)	H(6)–C(6)–H(5)	110.0(4)
O(9)–C(5)–C(6)	108.1(7)	O(9)–C(5)–H(3)	105.0(4)
O(9)–C(5)–H(4)	105.0(4)	C(6)–C(5)–H(3)	109.0(4)
C(6)–C(5)–H(4)	115.0(4)	H(3)–C(5)–H(4)	114.0(6)

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов в структуре 3 ($\times 10^4$)

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
F(1)	365(4)	1119(2)	-52(3)	C(3)	1509(8)	726(3)	2767(5)
F(2)	3170(4)	1685(2)	4401(3)	C(4)	1345(7)	1420(3)	3577(5)
O(1)	2809(6)	681(2)	-1069(4)	C(5)	4010(1)	-519(5)	2671(9)
O(2)	5489(6)	1129(2)	567(4)	C(6)	2580(1)	-577(3)	3345(7)
O(3)	1987(6)	2475(2)	-90(4)	N(1)	3675(8)	989(2)	-3(5)
O(4)	3610(6)	2337(2)	2031(4)	N(2)	2669(6)	2105(2)	912(5)
O(5)	-777(6)	2026(2)	1623(4)	N(3)	102(7)	2099(2)	2806(5)
O(6)	126(8)	2666(2)	3454(4)	N(4)	134(7)	1175(2)	4428(5)
O(7)	-1612(5)	959(2)	3795(1)	H(1)	4340(6)	990(3)	2640(4)
O(8)	1027(6)	1210(2)	5617(4)	H(2)	150(6)	600(2)	2170(5)
O(9)	3165(5)	28(2)	1588(3)	H(3)	4000(1)	-1040(4)	2210(6)
O(10)	2313(5)	178(2)	3806(3)	H(4)	5400(1)	-320(3)	3220(7)
C(1)	2310(7)	1233(3)	752(5)	H(5)	1250(7)	-790(3)	2760(5)
C(2)	3003(8)	774(3)	2040(5)	H(6)	3170(7)	-880(3)	4160(5)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектр записывали на спектрофотометре Specord M-80 в таблетках KBr, спектр ЯМР ^1H – на спектрометре Bruker-200 (200 МГц). Температуру плавления определяли на приборе Voetius, RNMK-0.5.

2,3-Бис(динитрофторметил)диоксан-1,4 (3). К раствору 2.69 г (32 ммоль) NaHCO_3 в 45 мл воды при $-5 - -7$ °С и интенсивном перемешивании последовательно добавляют раствор 5.66 г (16 ммоль) соединения **2** в 150 мл этиленгликоля, затем раствор 5.32 г (40 ммоль) фторокисульфата аммония, полученного при барботировании фтор-азотной смеси (20–30%) через раствор 6 г (45.5 ммоль) сульфата аммония в 12 мл воды и 0.2 мл H_2SO_4 (d 1.84) в течение 20–30 мин. Реакционную массу перемешивают еще 1 ч 30 мин при $-5 - -7$ °С, затем отфильтровывают белый кристаллический осадок, который перекристаллизовывают из 70% HNO_3 . Получают 3.24 г (61%) диоксана **3**, т. пл. $75-76$ °С. d_4^{20} 1.78 г/см³ (пикн.) ИК спектр, ν , см⁻¹: 1362, 1600 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN), δ , м. д., J (Гц): 5.6 (2H, д, $J = 24.0$, CH); 3.9 (4H, м, $J = 9.0$, CH_2). Найдено, %: C 21.8; H 1.7; F 11.4; N 17.0. $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$. Вычислено, %: C 21.68; H 1.81; F 11.45, N 16.87.

Рентгеноструктурное исследование полученного соединения проводили на кристалле, представляющем пластинку размером (0.1 × 0.2 × 0.3) мм.

Кристаллы $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$ (**3**) моноклинные, $M = 332.13$, $\alpha = 7.048(2)$, $b = 17.379(6)$; $c = 10.954(4)$ Å; $\gamma = 112.97(3)^\circ$, $V = 1235.41$ Å³, $d_c = 1.785$ г/см³, $\lambda = 0.710$ Å, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$.

Дифракционный эксперимент 1519 неэквивалентных, ненулевых отражений, измеренных на 4-кружном дифрактометре KM-4 (KUMA-Diffraction) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ -сканирования. Структура расшифрована прямым методом по системе программ SHELX-86 на персональном компьютере. Координаты атомов в структуре **3** (см. табл. 3) уточнены в полноматричном приближении до $R = 0.022$. Температурные параметры неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении, для атомов водорода в изотропном приближении. Конформация молекулы и ее геометрические параметры приведены на рисунке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. H. Appelman, L. J. Basile, R. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3384 (1979).
2. S. Stavber, M. Zupan, *J. Org. Chem.*, **50**, 3609 (1985).
3. N. S. Zefirov, V. V. Zhdankin, A. S. Koz'min, *Tetrahedron*, **44**, 6505 (1988).
4. А. А. Гах, С. В. Романенко, Б. И. Уграк, А. А. Файнзильберг, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1615 (1991).
5. А. Т. Барышников, В. И. Ерашко, Н. И. Зубанова, Б. И. Уграк, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, В. В. Семенов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2123 (1992).
6. Г. В. Некрасова, Э. С. Липина, В. П. Поздняков, В. В. Перекалин, *ЖОрХ*, **17**, 2502 (1984).
7. Б. С. Федоров, Н. И. Головина, Л. С. Барина, В. В. Аракчеева, Р. Ф. Трофимова, Л. О. Атовмян, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2372 (1991).

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московской обл.

Поступило в редакцию 18.11.99

ГосНИИ Кристалл, Дзержинск 606007,
Нижегородской обл., Россия