

Ситнез на полифункционални сулфони. IX. Взаимодействие на аренсулфинови киселини с 2-флуоро-β-хлоро-β-нитростирен

С. Иванова, М. Димов

Synthesis of polyfunctional sulfones. VIII. Interaction between arensulfonic acids and 2-fluoro-β-chloro-β-nitrostyrene The nucleophilic addition of sulfonic acids with 2-fluoro-β-chloro-β-nitrostyrene have microanalytical and spectral been studied. The structure thus obtained were confirmed by methods.

Key words: sulfonic acids, nucleophilic addition, sulfones

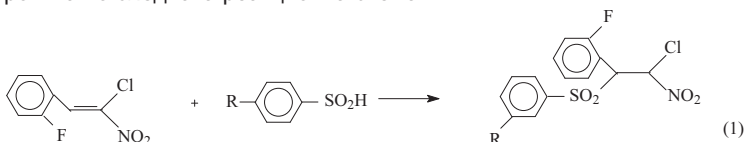
ВЪВЕДЕНИЕ

Настоящата работа е логично продължение на изследваните от авторския колектив нуклеofilни реакции с участието на аренсулфинови киселини [1].

Целта, която си поставяме, е да разширим групата на синтезираните сулфони, уточняване на тяхната структура и изучаване на тяхното химично поведение.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Взаимодействието между 2-флуоро-β-хлоро-β-нитростирен и сулфиновите киселини протича по следната реакционна схема:



R = H, Me, MeO, Cl, Br, Y, NO₂, C₁₀H₇, AcN.

Сулфоните са синтезирани чрез смесване на еквимолни количества от изходните реагенти в разтворител етанол при стайна температура и различна продължителност от време. В направената литературна справка не са открити данни за синтезираните съединения. Индивидуалността на сулфоните е потвърдена с тънкослойна хроматография, а химичната структура – с инструментални методи.

В ИЧ-спектри на получените съединения се наблюдават интензивни ивици за нитрогрупа в областите 1555-1540, 1370-1350 cm⁻¹ и за сулфонилна група-1310-1300, 1140-1130 cm⁻¹. При 3100-3000 cm⁻¹ са регистрирани ивици на поглъщане, отговарящи на валентни C-H арил трептения. Наблюдава се характерен триплет с намаляващ интензитет на ивиците с по-висока честота. Характеристични ивици на поглъщане за монозаместено бензеново ядро се наблюдават при 720-705 cm⁻¹, за о-дизаместено бензеново ядро – 770-750 cm⁻¹ и за p-дизаместване.....cm⁻¹. В областта 850-840 cm⁻¹ е регистрирана характеристична ивица за валентно C-N трептение. Присъствието на метоксигрупа в бензеновото ядро се доказва с ивици за валентни трептения на метилова група при 2830 cm⁻¹ и валентни асиметрични и симетрични трептения на C-O-C връзка при 1272 cm⁻¹ и 1032 cm⁻¹. В областта 810-790 cm⁻¹ са регистрирани ивици, характеризиращи деформационни C-H трептения за три съседни водородни атома в нафтилсулфонилна група. Въвеждането на халогенен атом във фенолсулфонилната група води до поява на характеристична ивица в областта 800-850 cm⁻¹. За всички изследвани съединения се наблюдава средна по интензитет ивица в областта 600-580 cm⁻¹, характеризираща S-арил трептение.

В ¹H-ЯМР спектрите на изследваните съединения се наблюдава ароматен мултиплет в интервал 7.20-7.70 ppm. Сигналите за метинови протони се регистрират

в интервал 5.18-5.21ppm и 6.20-6.22ppm. Във всички случаи интегралната крива отчита наличие на един протон. Химичното отместване на протоните от метиловата група на бензеновите ядра е при 2.41ppm. Метиловите групи не влияят съществено върху положението на ароматния мултиплет, докато наличието на електроноакцепторни заместители води до отместване на сигнала до 8.00ppm.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Елементният анализ е извършен на апарат Elemental analyzer (Perkin Elmer), ИЧ-спектри са снети на апарат Tenson 27 Bruker. ^1H -ЯМР спектри са снети на апарат Bruker (250MHz, стандарт TMS, разтворител деутериран хлороформ).

1-Арил-1-арилсулфонил-2-нитро-2-хлороетани

Към 2-флуоро- β -хлоро- β -нитростирен (0.1mol), разтворени в 50ml 95% етанол се прибавя сулфинова киселина (0.1mol). Реакционната смес престоява 10-18ч. при 18°C . получените кристали се филтрат и прекристализират от хексан/толуен. Получените съединения са безцветни кристални вещества, устойчиви при продължително съхраняване, много добре разтворими в ацетон, диоксан, хлороформ. добивът на ситнезираните вещества е в интервал 94-97%.

2-нитро-1-фенилсулфонил-1-(2-флуорофенил)-2-хлороетан.

T_f 154°C ; ИЧС (KBr, u.cm^{-1}): 1550, 1370(NO_2), 1300, 1140(SO_2); ^1H ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.22-7.65 (m, 9H, ArH), 5.20 (d, 1H, CH), 6.19 (d, 1H, CH); намерено: %C 49.82; %H 3.25; %N 4.05; %S 9.30 изчислено за $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClFNO}_4\text{S}$ (343.5): %C 49.98; %H 3.27; %N 4.08; %S 9.30.

2-нитро-1-(4-толилсулфонил)-1-(2-флуорофенил)-2-хлороетан.

T_f 159°C ; ИЧС (KBr, u.cm^{-1}): 1555, 1365(NO_2), 1305, 1140(SO_2); ^1H ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.22-7.60 (m, 8H, ArH), 5.19 (d, 1H, CH), 6.20 (d, 1H, CH); намерено %C 50.25, %H 3.60, %N 3.90, %S 8.90 изчислено за $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClFNO}_4\text{S}$ (375.5): %C 50.35, %H 3.64, %N 3.92, %S 8.92.

2-нитро-1-(4-метоксифенилсулфонил)-1-(2-флуорофенил)-2-хлороетан.

T_f 151°C ; ИЧС (KBr, u.cm^{-1}): 1560, 1370(NO_2), 1310, 1140(SO_2); ^1H ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.25-7.68 (m, 8H, ArH), 5.20 (d, 1H, CH), 6.20 (d, 1H, CH); намерено %C 48.07, %H 3.40, %N 4.09, %S 8.50 изчислено за $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClFNO}_5\text{S}$ (373.5): %C 48.19, %H 3.48, %N 4.18, %S 8.57.

2-нитро-1-(4-хлорофенилсулфонил)-1-(2-флуорофенил)-2-хлороетан.

T_f 163°C ; ИЧС (KBr, u.cm^{-1}): 1555, 1360(NO_2), 1308, 1140(SO_2); ^1H ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.22-7.68 (m, 8H, ArH), 5.20 (d, 1H, CH), 6.19 (d, 1H, CH); намерено %C 44.35; %H 2.60; %N 3.70, %S 8.42 изчислено за $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{FNO}_4\text{S}$ (378): %C 44.44, %H 2.65, %N 3.78, %S 8.46.

2-нитро-1-(4-бромофенилсулфонил)-1-(2-флуорофенил)-2-хлороетан.

T_f 189°C ; ИЧС (KBr, u.cm^{-1}): 1550, 1360(NO_2), 1310, 1140(SO_2); ^1H ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.26-7.65 (m, 8H, ArH), 5.20 (d, 1H, CH), 6.19 (d, 1H, CH); намерено %C 39.70; %H 2.30; %N 3.30, %S 7.50 изчислено за $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClFBrNO}_4\text{S}$ (422.5): %C 39.75, %H 2.36, %N 3.31, %S 7.57.

2-нитро-1-(4-йодофенилсулфонил)-1-(2-флуорофенил)-2-хлороетан.

T_f 202°C ; ИЧС (KBr, u.cm^{-1}): 1550, 1370(NO_2), 1310, 1130(SO_2); ^1H ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.25-7.68 (m, 8H, ArH), 5.20 (d, 1H, CH), 6.21 (d, 1H, CH); намерено %C 38.25; %H 2.15; %N 3.15, %S 7.26 изчислено за $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClFINO}_4\text{S}$ (437.5): %C 38.40, %H 2.30, %N 3.20, %S 7.31.

2-нитро-1-(4-нитрофенилсулфонил)-1-(2-флуорофенил)-2-хлороетан.

T_f 156°C ; ИЧС (KBr, u.cm^{-1}): 1555, 1360(NO_2), 1300, 1140(SO_2); ^1H ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.20-7.80 (m, 8H, ArH), 5.21 (d, 1H, CH), 6.21 (d, 1H, CH); намерено %C

43.19; %H 2.50; %N 7.15; %S 8.26 изчислено за $C_{14}H_{10}ClFN_2O_6S(388.5)$: %C 43.24, %H 2.57, %N 7.28, %S 8.24.

2-нитро-1-(1(2)-нафтилсулфонил)-1-(2-флуорофенил)-2-хлороетан.

T_f 181⁰C; ИЧС(КВr, u, cm¹): 1550, 1370(NO₂), 1305, 1140(SO₂); ¹H ЯМР(δ, ppm, CDCl₃/TMC): 7.23-7.70(m, 1H, ArH); 5.21(d, 1H, CH); 6.21(d, 1H, CH); намерено %C 54.80; %H 3.27; %N 3.45; %S 8.06 изчислено за $C_{18}H_{13}ClFNO_4S(393.5)$: %C 54.89, %H 3.37, %N 3.56, %S 8.13.

2-нитро-1(4-ацетаминифенилсулфонил)-1-(2-флуорофенил)-2-хлороетан

T_f 169⁰C; ИЧС(КВr, u, cm¹): 1550, 1365(NO₂), 1300, 1135(SO₂); ¹H ЯМР(δ, ppm, CDCl₃/TMC): 7.21-7.69(m, 8H, ArH); 5.20(d, 1H, CH); 6.19(d, 1H, CH); намерено %C 47.83; %H 3.25; %N 5.80; %S 7.86 изчислено за $C_{16}H_{14}ClFN_2O_5S(400.5)$: %C 47.94, %H 3.50, %N 5.99, %S 7.99.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирани са девет нитросулфона в резултат на нуклеофилно присъединяване на аренсулфинови киселини към 2-флуоро-β-хлоро-β-нитростирен. Съставът и структурата на съединенията са потвърдени с данни от елементарен анализ и спектрални методи.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ivanova, S., Aleksiev, D., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 186, 1, 38-43 2011; Ivanova, S. *Ibid.*, 188, 1670-1674 2013.

За контакти

Доц. д-р Соня Иванова, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, 8010 Бургас, катедра Органична химия, e-mail: viperorg@abv.bg.

Докладът е рецензиран