

А. М. Сипягин, И. А. Помыткин, С. В. Пальцун,
Н. Н. Алейников

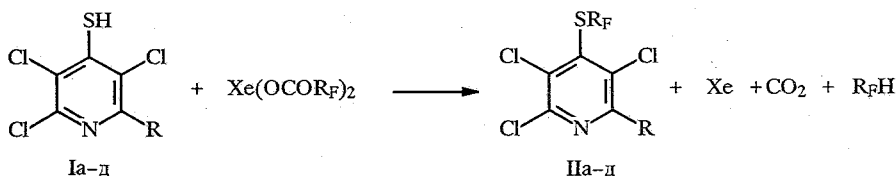
РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОИДПИРИДИНОВ

4*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕРКАПТОПОЛИХЛОРПИРИДИНОВ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ КСЕНОНА

Разработан метод перфторалкилирования меркаптополихлорпиридинов термоллизом перфторалкилкарбоксилатов ксенона (III), полученных взаимодействием дифторида ксенона и перфторалкилкарбоновых кислот, в присутствии соответствующего тиола. Синтезированы перфторалкилтиопроизводные полихлорпиридинов. При действии XeF_2 на меркаптотетрахлорпиридин, растворенный в водной HF , получены фторсульфонилпроизводные тетрахлорпиридина и тетрахлорпиридин-N-оксида.

Известно, что полигалоидпиридины устойчивы к действию таких активных реагентов, как минеральные кислоты, окислители, галогенирующие агенты [2]. В этой связи их меркаптопроизводные могут быть интересными моделями для исследования реакций тиольной группы с высокоактивными фторсодержащими реагентами, например, дифторидом ксенона, протекающих с сохранением пиридинового цикла.

Недавно мы сообщили о возможности перфторалкилирования тиолов при помощи соединений ксенона [3]. В настоящей работе приведены результаты исследований по изучению реакций меркаптополихлорпиридинов I с фторсодержащими реагентами, полученными на основе соединений Xe(II) . Нами было показано, что разложение бисперфторалкилкарбоксилатов ксенона в присутствии тиолов I приводит к перфторалкилированию последних. При этом бисперфторалкилкарбоксилаты ксенона получают предварительно (способ А) или *in situ* (способ Б). В результате образуются перфторалкилтиополихлорпиридины Па—д с выходом 45...60% (способ А) и 36,5...85% (способ Б).



Па, г, д $\text{R}_F = \text{CF}_3$; Пб C_2F_5 ; Пв C_3F_7 ; I, Па—в $\text{R} = \text{Cl}$; I, Пг CCl_3 ; I, Пд CN

Соединения Па—в, д при комнатной температуре — жидкости, которые легко кристаллизуются при хранении на холоду, а Пг — белое кристаллическое вещество. Строение соединений Па—д было доказано при помощи ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. CF_3S -группа в молекулах соединений Па, г, д проявляется в спектрах ЯМР ^{19}F синглетом в области 38 м. д. (табл. 1), а на ядрах ^{13}C — квинтетом при 128 м. д., константы J_{CF} составляют 313 Гц (табл. 2). Введение трифторметильных групп в молекулы исходных тиолов I приводит к существенным изменениям

* Сообщение 3 см. [1].

Таблица 1

Спектры ЯМР ^{13}C соединений I, Па, г, д

Соединение	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	CF ₃	Другие группы
Ia	145,6	126,1	149,8	126,1	145,6	—	—
Па	147,1	137,4	137,2	137,4	147,1	128,2 кв $J_{\text{CF}} = 313 \text{ Гц}$	—
Иг	144,8	126,0	149,9	129,4	152,3	—	95,4 (CCl ₃)
Пг	145,4	136,4	139,3	140,7	150,6	128,1 кв $J_{\text{CF}} = 313 \text{ Гц}$	94,5 (CCl ₃)
Ид	128,9	130,8	148,1	131,2	149,4	—	113,3 (CN)
Пд	130,6	141,8	137,4	143,8	150,0	128,0 кв $J_{\text{CF}} = 313 \text{ Гц}$	113,3 (CN)

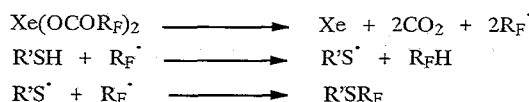
в спектрах ЯМР ^{13}C химических сдвигов атомов углерода пиридиновых циклов: наблюдается значительное смещение сигналов атомов C(4) на 9...10 м. д. в сильное поле и C(3), C(5) — на 9...12 м. д. в слабое поле. Соединение Пб характеризуется в спектре ЯМР ^{19}F наличием пары сигналов со значениями химических сдвигов, соответствующими перфторэтильной группе, а в Пв — трех сигналов перфторпропильной группы. В масс-спектрах соединений Па—д наблюдаются интенсивные молекулярные ионы, основными направлениями распада которых является выброс фрагментов $[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}]^+$ и Cl^+ в различной последовательности (табл. 2).

Схему превращений можно представить так: образующиеся в ходе термолитического распада бисперфторалкилкарбоксилатов ксенона перфторалкильные радикалы вступают в реакцию свободнорадикального замещения водорода у атомов серы меркаптополихлорпиридина $\text{R}'\text{SH}$ (где R' — замещенный полихлорпиридин) с генерацией частиц $\text{R}'\text{S}^\bullet$, в результате рекомбинации последних с радикалами $\text{R}_\text{F}^\bullet$ образуются перфторалкильные производные $\text{R}'\text{SR}_\text{F}$.

Таблица 2

Масс-, ЯМР ^{19}F и ИК спектры соединений Па—д

Соединение	Масс-спектр, m/z (относ. %)	ЯМР ^{19}F (δ , м. д.)	ИК спектр (ν , см^{-1})
Па	315 (100) M^+ , 296 (4) $[\text{M} - \text{F}]^+$, 280 (6) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 246 (6) $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$, 211 (66) $[\text{M} - \text{CF}_3 - \text{Cl}]^+$, 69 (75)	38,5 (с, CF ₃)	1498 (пиридин), 1316, 1220, 1192, 1154, 1080 (CF ₃ , C—F)
Пб	365 (76) M^+ , 346 (2) $[\text{M} - \text{F}]^+$, 296 (41) $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$, 246 (9) $[\text{M} - \text{C}_2\text{F}_5]^+$, 211 (100) $[\text{M} - \text{C}_2\text{F}_5 - \text{Cl}]^+$, 119 (60) $[\text{C}_2\text{F}_5]^+$, 69 (45)	-6,2 (2F, уш.с, CF ₃), -11,1 (2F, уш.с, CF ₂)	1500 (пиридин), 1330, 1315, 1220, 1195, 1155, 1110, 1085 (CF ₃ , C—F)
Пв	415 (100) M^+ , 296 (41) $[\text{M} - \text{C}_2\text{F}_5]^+$, 246 (13) $[\text{M} - \text{C}_3\text{F}_7]^+$, 211 (62,5) $[\text{M} - \text{C}_3\text{F}_7 - \text{Cl}]^+$, 169 (20) $[\text{C}_3\text{F}_7]^+$, 69 (40)	-2,8 (3F, $J = 9 \text{ Гц}$, CF ₃), -6,8 (2F, $J = 9 \text{ Гц}$, -46,8 (2F, уш.с, CF ₂))	1502 (пиридин), 1336, 1318, 1220, 1070, 1035 (CF ₃ , CF ₂ , C—F)
Пг	397 (15) M^+ , 378 (2,5) $[\text{M} - \text{F}]^+$, 362 (100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 328 (4) $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$, 293 (37) $[\text{M} - \text{CF}_3 - \text{Cl}]^+$, 258 (56) $[\text{M} - \text{CF}_3 - 2\text{Cl}]^+$, 69 (74)	38,5 (с, CF ₃)	1535, 1525, 1500 (пиридин), 1340, 1320, 1220, 1185, 1160, 1115, 1088 (CF ₃ , C—F)
Пд	306 (100) M^+ , 237 (7) $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$, 202 (70) $[\text{M} - \text{CF}_3 - \text{Cl}]^+$, 176 (20) $[\text{M} - \text{CF}_3 - \text{Cl} - \text{CN}]^+$, 69 (93)	38,2 (с, CF ₃)	2225 (C=N), 1502 (пиридин), 1346, 1320, 1245, 1220, 1190, 1112, 1088 (CF ₃ , C—F)



Реакция сопровождается побочным образованием дисульфида $\text{R}'\text{SSR}'$, который был выделен из реакционных смесей во всех экспериментах:

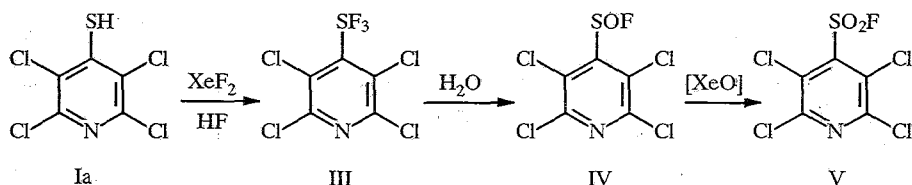


В ходе исследований было установлено, что увеличение акцепторных свойств заместителя R в молекулах исходных тиолов **I** понижает нуклеофильность тиольной группы и, соответственно, выходы продуктов перфторалкилирования. Для трифторметилирования предпочтительным является способ А, позволяющий достичь более высоких выходов целевых продуктов **IIa,г,д**, тогда как по способу Б соединения **IIг,д** образуются в следовых количествах. Применение данного метода позволяет существенно расширить возможности прямого перфторалкилирования тиолов, в том числе содержащих чувствительные к нуклеофильному замещению группы.

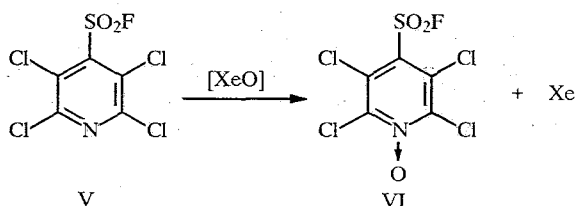
Следующим направлением наших исследований было изучение реакции тиолов **I** с XeF_2 в водной HF , целью которых являлось фторирование и окисление меркаптогруппы при помощи XeF_2 (HF при этом растворитель, составная часть фторирующего агента, а присутствие молекул воды необходимо для генерации окислителя — частиц $[\text{XeO}]$). При выдерживании реакционной смеси тиола **Ia** с XeF_2 в растворе HF при $0...5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч из реакционной смеси были выделены два соединения: 4-фторсульфонил-2,3,5,6-тетрахлорпиридин (**V**) и 4-фторсульфонил-2,3,5,6-тетрахлорпиридин-N-оксид (**VI**). Реакция сопровождается окислением исходного тиола в ди(2,3,5,6-тетрахлорпирид-4-ил)дисульфид.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **V** и **VI** имеются три сигнала пиридиновых углеродов, что характерно для замещенных по положению 4 тетрачлорпиридинов [4]. Причем сигнал $\text{C}_{(4)}$ проявляется в обоих случаях в виде дублета с $^2J_{\text{CF}}$, равной 2,1 Гц (соединение **V**) и 1,7 Гц — в случае **VI**. Из сравнения спектров соединений **V** и **VI** можно сделать вывод о значительном смещении ряда сигналов атомов углерода N-оксида в сильное поле: $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(6)}$ — на 10,5 м. д. и $\text{C}_{(4)}$ — на 5 м. д., при этом положение сигналов $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$ остается почти неизменным. В спектре ^{19}F атом фтора фторсульфонильной группы проявляется синглетом при 54,7 м. д. В масс-спектрах соединений **V** и **VI** наблюдаются интенсивные молекулярные ионы. Для N-оксида характерно наличие иона $[\text{M} - \text{O}]^+$ при фрагментации M^+ . Общим направлением распада сульфогторидов **V** и **VI** является выброс SO_2 и SO_2F .

Образование фторсульфонильного фрагмента, вероятно, протекает по следующей схеме: сначала тиольная группа фторируется XeF_2 в присутствии HF до SF_3 -производного **III**, которое легко гидролизуется до сульфоксида **IV** [5]. Последний может быть превращен в соединение **V** окислением частицей $[\text{XeO}]$, которая образуется при гидролизе XeF_2 (энергия связи $\text{Xe}-\text{O}$



составляет 7 ккал/моль, что соответствует слабосвязанному атомарному кислороду [6]).



Присутствием в реакционной смеси $[XeO]$ можно также объяснить окисление части образовавшегося соединения V до N-оксида VI.

В заключение следует отметить, что использование дифторида ксенона в реакциях с меркаптопроизводными полихлорпиридинов обеспечивает реализацию новых методов перфторалкилирования, оксифторирования тиольных групп, а также окисления полихлорпиридина до N-оксида. Причем последний метод уникален тем, что позволяет избежать применения 90...95% пероксида водорода, который обычно используется для подобных целей [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений измерены на приборе Specord M-80 в хлороформе и жидкой пленке, спектры ЯМР зарегистрированы в растворах $CDCl_3$ на приборе Bruker AC-200 с рабочей частотой 200 МГц (1H), 188 МГц (^{19}F) и 50 МГц (^{13}C), внутренний стандарт — ТМС, внешний стандарт — трифторуксусная кислота (^{19}F). Масс-спектральные измерения проведены на приборе Finnigan-4021 (прямой ввод, энергия ионизации 70 эВ).

Перфторалкилирование меркаптопроизводных полихлорпиридинов I. Способ А. К перемешиваемой суспензии бистрифторацетата ксенона, полученного смешением стехиометрических количеств дифторида ксенона и трифторуксусной кислоты в дихлорметане при температуре не выше $-5^\circ C$, добавляют эквимолекулярное количество исходного соединения I. Реакционную смесь перемешивают при самопроизвольном разогреве до $5...12^\circ C$. Окончание реакции определяют по окончанию выделения газа.

Способ Б. К перемешиваемой при $40...50^\circ C$ суспензии исходного соединения I в четырехкратном избытке соответствующей перфторкарбоновой кислоты порциями добавляют два эквивалента дифторида ксенона. Окончание реакции определяют по окончанию выделения газа. Реакционную смесь, полученную по способу А или Б, упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на силикагеле, элюент — смесь гексан—бензол, 9 : 1, либо гексан—бензол, 3 : 1 (Ид). Характеристики соединений Па—д приведены в табл. 3.

Взаимодействие 4-меркапто-2,3,5,6-тетрахлорпиридина Ia с дифторидом ксенона в водной HF. Растворяют 5 г (0,02 моль) 4-меркапто-2,3,5,6-тетрахлорпиридина (Ia) при перемешивании в 30 мл фтористого водорода, добавляют 1,5 мл воды и при охлаждении при $0^\circ C$ добавляют порциями 14 г (0,0828 моль) XeF_2 . После добавления всего реагента выдерживают реакционную

Таблица 3

Основные характеристики синтезированных соединений Па—д

Соединение	Брутто-формула	Способ получения	n_D^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	Выход, %
Па	$C_6Cl_4F_3NS$	А	1,5605	—	66
		Б			36
Пб	$C_7Cl_4F_5NS$	Б	1,5210	—	85
Пв	$C_8Cl_4F_7NS$	Б	1,4968	—	85
Пг	$C_7Cl_6F_3NS$	А	—	59...61	45
Пд	$C_7Cl_3F_3N_2S$	А	1,5615	—	50

смесь еще 1 ч при охлаждении, затем при комнатной температуре в открытом сосуде. При этом HF испаряется, остаток промывают водой, экстрагируют хлороформом, органический слой сушат, упаривают. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент—бензол). Получают два продукта. Первым элюируется соединение V (получают 1,5 г белого твердого вещества), вторым — соединение VI (0,5 г) — также белого кристаллического вещества.

4-Фторсульфонил-2,3,5,6-тетрахлорпиридин (V, $C_5Cl_4FNO_2S$). Выход 25%, $T_{пл}$ 56...57 °C (лит. 57...58,5 °C [7]). ЯМР ^{13}C : 128,86 (C_3 , C_5); 140,10 (C_2 , C_6); 149,44 м. д. (д, $^2J_{CF}=2,06$ Гц, C_4). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 297 (76) M^+ , 233 (4) $[M - SO_2]^+$, 214 (40) $[M - SO_2F]^+$.

4-Фторсульфонил-2,3,5,6-тетрахлорпиридин-N-оксид (VI, $C_5Cl_4FNO_3S$). Выход 8%, $T_{пл}$ 203...205 °C. ЯМР ^{13}C : 129,54 (C_3 , C_5); 129,57 (C_2 , C_6); 144,18 м. д. (д, $^2J_{CF}=1,71$ Гц, C_4). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 313 (100) M^+ , 297 (17) $[M - O]^+$, 283 (2) $[M - NO]^+$, 250 (59) $[M - SO_2]^+$, 214 (7) $[M - O - SO_2F]^+$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сипягин А. М., Алиев З. Г. // ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1495.
2. Chivers G. E., Suschitzky H. // J. Chem. Soc. (C). — 1971. — N 17. — P. 2867.
3. Сипягин А. М., Помяткин И. А., Пальцун С. В., Алейников Н. Н., Карцев В. Г. // ДАН. — 1990. — Т. 311. — С. 1137.
4. Iddon B., Mack A. G., Suschitzky H., Taylor J. A., Wakefield B. J. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1980. — N 7. — P. 1370.
5. Ягупольский Ю. Л., Савина Т. И. // ЖОрХ. — 1979. — Т. 15. — С. 438.
6. Гончаров А. А., Козлов Ю. Н., Пурмаль А. П. // Ж. физ. хим. — 1977. — Т. 51. — С. 28.
7. Pat. 3635994 US / Domenico P. B. // РЖХим. — 1973. — 4Н1642.

Институт химической физики
в Черноголовке РАН,
Черноголовка 142432

Поступило в редакцию 27.12.93