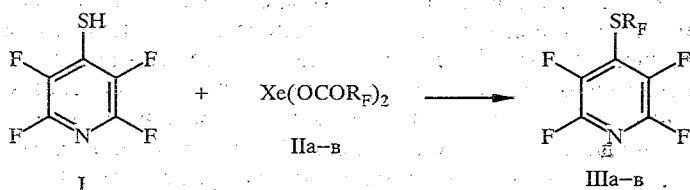


РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОИДПИРИДИНОВ

9*. ПЕРФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ 4-МЕРКАПТО-2,3,5,6-ТЕТРАФТОРПИРИДИНА ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ КСЕНОНА

Недавно мы показали, что разложение бисперфторалкилкарбоксилатов ксенона в присутствии тиолов может приводить к перфторалкилированию последних [2]. Данный метод перфторалкилирования предпочтителен для тиолов с электрооакцепторными заместителями, устойчивыми в присутствии таких сильных окислителей, как соединения ксенона II, и чувствительными к действию нуклеофильных агентов.

В настоящем сообщении мы приводим результаты по исследованию реакции перфторалкилирования 4-меркапто-2,3,5,6-тетрафторпиридина (I) с использованием фторсодержащих соединений ксенона. При проведении серии термолитических превращений бисперфторалкилкарбоксилатов ксенона IIa—в в присутствии соединения I были получены новые производные тетрафторпиридина — 4-перфторалкилтио-2,3,5,6-тетрафторпиридины (IIIa—в) с выходами от 25 до 50%. Производные ксенона IIa—в синтезированы взаимодействием дифторида ксенона с перфторкарбонowymi кислотами либо предварительно (способ А), либо *in situ* (способ Б) [2]. Способ А предпочтителен для перфторметилирования (соединение IIIa). Способ Б обеспечивает более высокие выходы соединений IIIб и в.



II, III a R_F=CF₃, б R_F=C₂F₅, в R_F=C₃F₇

Соединения IIIa—в представляют собой бесцветные жидкости, устойчивые при хранении. Спектры ЯМР ¹⁹F соединения III характеризуются наличием как двух сигналов тетрафторпиридинового фрагмента в области -10 м. д. и -53...-54 м. д., так и сигналов перфторалкильных групп, в масс-спектрах — присутствием молекулярных ионов.

4-Трифторметилтио-2,3,5,6-тетрафторпиридин (IIa, C₆F₇NS). Выход 25% (способ А [2]). Элюент — пентан. T_{кип} 126 °С. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): -54,05 (2F); -9,72 (2F) (Py); 37,64 (3F) (SCF₃).

4-Пентафторэтилтио-2,3,5,6-тетрафторпиридин (IIб, C₇F₉NS). Выход 49% (способ Б [2]). Элюент — гексан. T_{кип} 145 °С. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): -53,42 (2F); -10,02 (2F) (Py); -12,43 (2F); -6,19 (3F) (SC₂F₅).

4-Гептафторпропилтио-2,3,5,6-тетрафторпиридин (IIв, C₈F₁₁NS). Выход 52% (способ Б). T_{кип} 170...171 °С. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): -53,28 (2F); -10,01 (2F) (Py); -46,67 (2F); -7,84 (2F); -2,96 (3F) (SC₃F₇).

Работа выполнена при финансовой поддержке International Scientific Foundation Дж. Сороса (грант REI 000).

* Сообщение 8 см. [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сипягин А. М., Алиев З. Г. // ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1278.
2. Сипягин А. М., Помыткин И. А., Пальцун С. В., Алейников Н. Н. // ХГС. — 1994. — № 1. — С. 58.

А. М. Сипягин, И. В. Ефремов, И. А. Помыткин,
С. А. Каштанов, Н. Н. Алейников

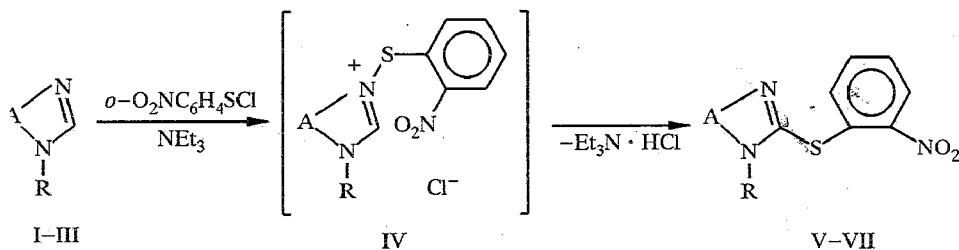
Институт химической физики в
Черноголовке РАН, Черноголовка 142432

Поступило в редакцию 12.08.94

ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1291.

2-АРИЛСУЛЬФЕНИЛИРОВАНИЕ 1,3-АЗОЛОВ
АРИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ

Традиционные методы арилсульфенилирования 1,3-азолов основаны на реакциях их галогензамещенных с тиофенолятами или ароматических соединений с подвижным атомом галогена с натриевыми солями тиопроизводных азолов [1, 2]. Мы нашли, что 1,3-азолы можно легко 2-арилсульфенилировать арилсульфенилхлоридами в основных средах. В качестве примеров приведены результаты взаимодействия *o*-нитрофенилсульфенилхлорида с 1-этилимидазолом (I), 1-этилбензимидазолом (II) и 1-*n*-толил-1,3,4-триазолом (III) в присутствии триэтиламина.



I, V A = —CH=CH—, R = Et; II, VI A = *o*-фенилен, R = Et; III, VII A = —N=CH—,
R = *p*-Me—C₆H₄

Мы считаем, что арилсульфенилирование, аналогично 2-ацилированию и 2-фосфорилированию 1,3-азолов, протекает через промежуточные аддукты типа IV. Строение соединений V—VII подтверждено данными спектров ЯМР ¹H и ¹³C.

Так, к смеси исходного гетероцикла (0,01 моль), триэтиламина (0,01 моль) (в случае соединения III — 0,02 моль) и 50 мл сухого бензола прибавляют раствор *o*-нитрофенилсульфенилхлорида (0,01 моль) (в случае соединения III — (0,02 моль) в 50 мл сухого бензола. Реакционную смесь оставляют на 20 ч при комнатной температуре. Затем выпавший осадок гидрохлорида триэтиламония отделяют. Фильтрат упаривают досуха, остаток кристаллизуют. Выход 70...80%.

2-(*o*-Нитрофенилтио)-1-этилимидазол (V, C₁₁H₁₁N₃O₂S). Желтые кристаллы с *T*_{пл} 82 °С (из этанола). Спектр ПМР (CD₃OD): 1,31 (3H, т, ³J_{HH} = 7,0 Гц, NCH₂CH₃); 4,10 (2H, к, ³J_{HH} =