

Зависимость выхода соединений Па,б от температурного режима фторирования

| Номер опыта | Исходное соединение | T, °C | Время нагревания, ч | Продукт реакции | Выход, % |
|-------------|---------------------|-----------|---------------------|-----------------|----------|
| 1 | Ia | 65 | 7 | Па | 84 |
| 2 | Ia | 100 | 7 | Па | 76 |
| 3 | Ia | 180...190 | 7 | Па | 12 |
| 4 | Iб | 65 | 7 | Пб | 92 |
| 5 | Iб | 100 | 7 | Пб | 31 |
| 6 | Iб | 150 | 7 | Пб | 8 |
| 7 | Iб | 200 | 20 | Пб | 0 |

температуре выше 70 °C. Следует отметить, что количество сигналов атомов фтора в спектрах постепенно возрастает в соответствии с ростом температуры процесса.

В литературе по фторированию пиридинкарбоновых [7], а также монохлорпиридинкарбоновых кислот [3] смесью SF₄ и HF приводятся данные о более жестких условиях — 120 °C в течение 8 ч. Следовательно, присутствие в молекуле пиридинкарбоновой кислоты четырех атомов хлора существенно облегчает превращение карбоксильной группы в трифторметильную, что согласуется с общими закономерностями фторирования ароматических карбоновых кислот. В этом ряду электроноакцепторные заместители в бензольном кольце увеличивают положительный заряд на атоме углерода карбоксильной группы, что облегчает взаимодействие с SF₄ и, как следствие, повышает выход соответствующих производных бензотрифторида [8].

Соединения Па,б представляют собой белые легкоплавкие кристаллические вещества, а соединение Пв — бесцветную жидкость. Все они легко растворимы в органических растворителях. Строение изомеров Па—в доказано при помощи комплекса физико-химических методов, но наиболее информативны данные спектров ЯМР на ядрах углерода и фтора (табл. 2). Так, в спектрах ¹³C соединений II по сравнению с пентахлорпиридином наблюдается существенный сдвиг (на 3,6...7 м. д.) в сильное поле сигналов атомов углерода, связанных с CF₃ группой, и примерно на 5 м. д. в слабое поле сигналов атомов углерода, находящихся в *n*-положении к заместителю. Изомеры Па—в имеют существенные различия в положении сигнала атома углерода, связанного с CF₃ группой, который проявляется в виде квартета с КССВ $J_{CF} = 31,8...43,5$ Гц. Трифторметильная группа дает квартет в области 119,8...121 м. д. с КССВ J_{CF} , равной примерно 275 Гц. Следует отметить, что в более сильном поле находится сигнал CF₃ изомера Пб; а в

Таблица 2

Спектры ЯМР ¹³C и ¹⁹F соединений Па—в (δ, м. д.)

| Соединение | C(2) | C(3) | C(4) | C(5) | C(6) | CF ₃ | |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------|-------|--|-----------------|
| | | | | | | C ¹³ | F ¹⁹ |
| Пентахлорпиридин | 146,2 | 129,7 | 144,7 | 129,7 | 146,2 | — | — |
| Па | 142,6 кв, $J_{CF} = 36,1$ Гц | 129,4 | 145,8 | 134,2 | 147,4 | 119,8 кв, $J_{CF} =$ $=274,3$ Гц | 10,9 |
| Пб | 146,3 | 123,2 кв, $J_{CF} =$ $=43,5$ Гц | 145,6 | 131,0 | 151,6 | 121,0 кв, $J_{CF} =$ $=276,5$ Гц | 20,3 |
| Пв | 148,0 | 128,5 | 137,3 кв, $J_{CF} = 31,8$ Гц | 128,5 | 148,0 | 120,7 кв, $J_{CF} =$ $=277,2$ Гц | 19,3 |

Соотношение реагентов, условия проведения синтеза, выходы и характеристики соединений Па—в

| Исходное соедине- ние | Реагенты | | Условия реакции | | Продукт реакции | Выход, % | $T_{пл}/T_{кип}$ |
|--------------------------|------------------------|-----------|-----------------|----------|--------------------|-------------|---|
| | SF ₄ , г | HF, мл | Время, ч | T , °C | | | |
| Ia | 6...7 | 5 | 7 | 60...65 | Па | 84 | $T_{пл}$ 36...37 °C |
| Iб | 6...7 | 5 | 7 | 60...65 | IIб | 92 | $T_{пл}$ 31...32 °C |
| Iв | 6...7 | 5 | 10 | 60...70 | IIв | 60 | $T_{кип}$ 132...134 °C (30 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1,5450$ |

более слабом — Па, тогда как для IIв наблюдается промежуточное положение. Аналогичная закономерность в расположении пиков CF₃ сохраняется и в спектрах ЯМР ¹⁹F.

Таким образом, применение фторирующего агента — тетрафторида серы в среде фтористого водорода позволило осуществить препаративный синтез изомерных трифторметилтетрахлорпиридинов, использование которых в качестве синтонов открывает перспективы в синтезе широкого спектра производных пиридинового ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР спектры соединений зарегистрированы в растворах CDCl₃ на приборе Bruker AC-200 с рабочей частотой 188 МГц (¹⁹F) и 50 МГц (¹³C), внутренний стандарт ТМС, внешний стандарт трифторуксусная кислота. ГЖХ анализы проведены на хроматографе ПАХВ-07, детектор катарометр. Колонка (3000 × 6 мм) с 15% Silicone FS-1265 на Chromosorb W (AW-DMCS) 60...80 меш. Газ-носитель — гелий. Температура разделения 130 °C.

Синтез трифторметилтетрахлорпиридинов Па—в (C₆Cl₄F₃N) (общая методика). В автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл загружают тетрахлорпиридинкарбоновую кислоту, четырехфтористую серу и безводный фтористый водород. Автоклав закрывают, нагревают и выдерживают несколько часов. После охлаждения газообразные продукты удаляют, пропуская через 30% раствор едкого кали, реакционную массу выливают на лед, нейтрализуют раствором бикарбоната натрия и перегоняют с водяным паром. Продукты экстрагируют эфиром, экстракты осушают над сульфатом натрия, эфир отгоняют. Условия проведения реакций, выходы и характеристики соединений Па—в приведены в таблице 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жихарева О. И., Кобраков К. И., Швехгеймер М. -Г. А., Промоненков В. К. // Итоги науки и техники: Органическая химия / Научн. ред. Кабачник М. И. — М.: ВИНТИ, 1990. — Т. 16. — С. 144.
2. Mutterer F., Weis C. D. // Helv. Chim. Acta. — 1976. — Vol. 59. — Fasc. 1. — P. 229.
3. Pat. 4317913 US / Cartwright D. // С. А. — 1980. — Vol. 92. — 58618у.
4. Pat. 3787420 US / Torba F. E. // С. А. — 1974. — Vol. 80. — 82674m.
5. А. с. 1684281 СССР / Сипягин А. М., Доброхотова О. В., Алемаскин С. Г., Эканов С. А., Карцев В. Г. // Б.И. — 1991. — № 38.
6. Lee J., Orrell K. G. // J. Chem. Soc. — 1965. — P. 582.
7. Хардин А. П., Горбунов Б. Н., Протопопов П. А. Химия четырехфтористой серы. — Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1973. — С. 120.
8. Ягупольский Л. М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. — Киев: Наук. Думка, 1988. — С. 11.
9. Сипягин А. М., Пальцун С. В., Помыткин И. А., Алейников Н. Н. // ХГС. — 1994. — № 1. — С. 63.

Институт химической физики в Черногловке
РАН, Черногловка 142432

Поступило в редакцию 15.03.94