

А. М. Сипягин, В. С. Еншов, А. Т. Лебедев<sup>а</sup>, Н. К. Караханова<sup>а</sup>

## РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОИДПИРИДИНОВ

16\*. СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ  
4-ПЕРФТОРАЛКИЛТИО-2,3,5,6-ТЕТРАФТОРПИРИДИНОВ

При термическом разложении бисперфторалкилкарбоксилатов Хе(II) в присутствии меркаптотетрафторпиридина и бис(2,3,5,6-тетрафторпирид-4-ил)дисульфида получены идентичные продукты реакции – 4-перфторалкилтио-2,3,5,6-тетрафторпиридины **3a–c**. Соединения **3a–c** легко взаимодействуют с N-, O- и S-содержащими нуклеофилами, причем с первыми двумя типами реагентов только с замещением атомов фтора в положении 2 пиридинового цикла. В последнем случае получены продукты как с сохранением перфторалкилтиогруппы при взаимодействии с N,N-диметилдитиокарбаматом натрия, так и полным отщеплением таковой – в случае метантиолята и толилтиолята щелочных металлов.

**Ключевые слова:** 4-перфторалкилтио-2,3,5,6-тетрафторпиридины, перфторалкилирование гетероциклических тиолов и дисульфидов, реакции нуклеофильного замещения.

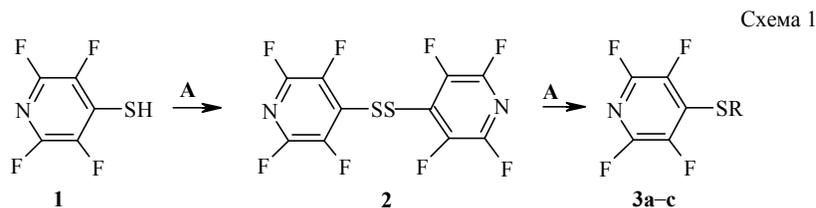
В предварительных сообщениях [2, 3] мы описали перфторалкилирование 4-меркаптотетрафторпиридина (**1**) и бис(2,3,5,6-тетрафторпирид-4-ил)дисульфида (**2**) в присутствии бисперфторалкилкарбоксилатов двухвалентного ксенона с образованием в обоих случаях идентичных продуктов реакции – 4-перфторалкилтио-2,3,5,6-тетрафторпиридинов **3a–c**. В общем, перфторалкилирование протекает при термическом разложении соединений ксенона в присутствии тиопроизводных **1** и **2**. Генерация бисперфторалкилкарбоксилатов ксенона осуществляется либо предварительно (метод А), либо *in situ* (метод Б) (см. экспериментальную часть). Ранее были проведены реакции соединения **3b** с рядом нуклеофильных агентов с целью изучения возможностей синтонов этого класса для синтеза новых препаратов, содержащих "суперлипофильные" перфторалкилтиогруппы, которые могут представлять большой интерес для последующего применения в фармацевтике и агрохимии [4].

В настоящей работе проведено исследование (методом ТСХ) процесса перфторалкилирования соединений **1** и **2** и установлено, что образование перфторалкилтиопроизводных **3a–c** происходит только из дисульфида **2**, причем последний генерируется в реакционной смеси из тиола **1** в присутствии бисперфторалкилксеноната, полученного из 1 экв. ХеF<sub>2</sub> (схема 1). Последующее добавление еще 2–3 экв. этого реагента обеспечивает полное

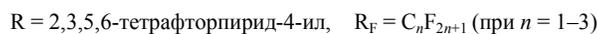
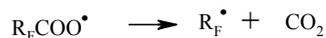
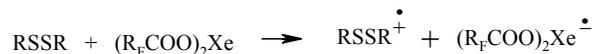
\* Сообщение 15 см. [1].

превращение в ожидаемое соединение **3a-c**. Таким образом, для рассматриваемого процесса перфторалкилирования можно использовать в качестве исходных соединений как тетрафторпиридинтиолы, так и дисульфиды. Методы А и Б являются равнозначными, так как выходы целевых соединений **3a-c** сопоставимы, что связано с высокой растворимостью исходных реагентов **1** и **2** как в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , так и в перфторкарбоновых кислотах. В ходе синтезов по методам А и Б фторные гомологи **3a-c** были получены с выходами 41–52%, что несколько меньше, чем для 4- $\text{SCF}_3$ -2,3,5,6-тетрафторпиридина, синтезированного ранее взаимодействием трифторметилтиолят-аниона (генерированного предварительно из дифтортиофосгена и фториданиона) с пентафторпиридином [5]. Однако преимущество предложенного нами метода синтеза соединений **3a-c** заключается в его универсальности, в возможности получения ряда фторных гомологов исходя из набора стандартных реагентов и манипуляций.

Соединения **3a-c** представляют собой бесцветные жидкости, которые характеризуются в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$ , помимо сигналов перфторалкильных групп, наличием двух мультиплетов в области  $\delta$  –130 и –86 м. д., принадлежащих атомам фтора 3-, 5- и 2-, 6-F соответственно. В масс-спектрах этих соединений наблюдается устойчивый молекулярный ион, а основными направлениями масс-спектрального распада последнего являются отщепление атомов фтора, перфторалкильных радикалов, а также фрагмента  $\text{CSCF}_2$ .



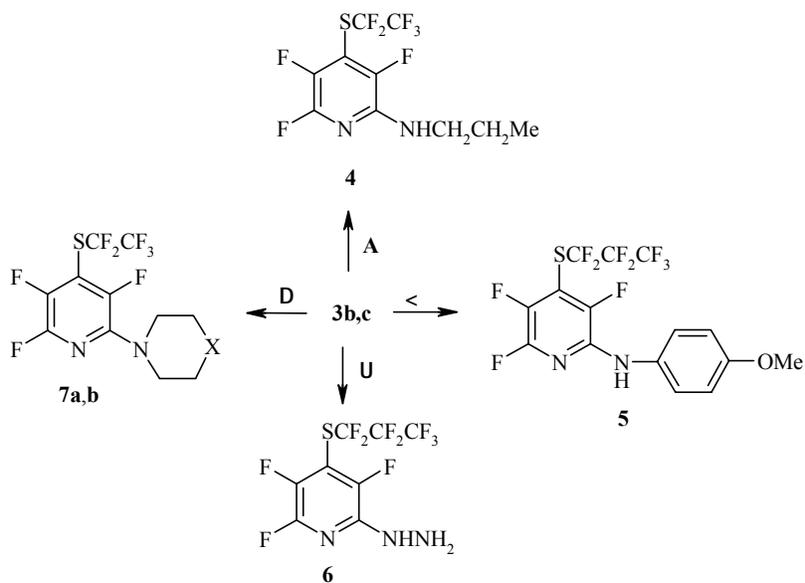
Процесс перфторалкилирования соединения **1** может быть представлен в виде:



Реакция может быть инициирована переносом электрона от дисульфида  $RSSR$  к молекуле бисперфторалкилкарбоксилата ксенона с образованием катион-радикала и анион-радикала [6]. Последний превращается в смесь перфторалкильного радикала, перфторалканоата, диоксида углерода и ксенона, в то время как катион-радикал может распадаться на две частицы  $RS^{\cdot}$  и  $RS^+$  соответственно. Рекомбинация радикалов  $RS^{\cdot}$  и  $R_F^{\cdot}$  приводит к образованию ожидаемых производных **3a–c**.

Соединения **3a–c** содержат несколько подвижных атомов фтора в пиридиновом кольце, которые должны проявлять высокую реакционную способность по отношению к различным нуклеофильным агентам. Так, уже было показано, что в присутствии N-(алифатические амины, циклические вторичные амины) и O-(метилат-, фенолят-анион)содержащих нуклеофилов замещается преимущественно атом фтора в положении 2 [7]. Вместе с тем, обнаружено легкое замещение групп  $SR$  ( $SCF_3$ ,  $SC_2F_5$ ) в положении 4 пиридинов **3a,b** метилтио- и фенилтио-фрагментами в реакциях с серосодержащими агентами, такими как метантиолят натрия и тиофенолят калия [4, 6]. В настоящей работе изучена реакционная способность фторных гомологов **3b** и **3c** по отношению к ряду N- и S-содержащих нуклеофильных агентов, чтобы определить как синтетические возможности вновь полученных синтонов, так и перспективы синтеза новых соединений с потенциальной биологической активностью, содержащих "суперлипофильные" перфторалкилтиогруппы.

Схема 2

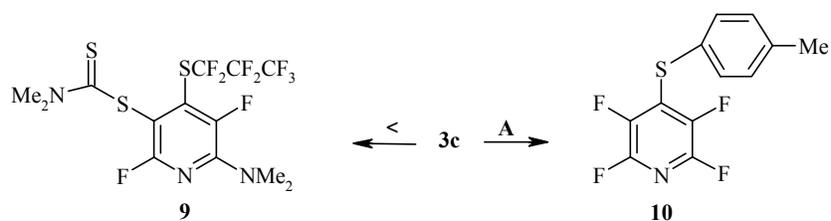


**7 a** X = CH<sub>2</sub>, **b** X = O; **a B** = пиперидин, **b B** = морфолин; **A** = PrNH<sub>2</sub>; **B** = 4-анилидин, **Г** = гидразингидрат

Установлено, что реакции соединений **3b** и **3c** с различными N-нуклеофильными агентами, такими как пропиламин, *para*-анизидин, гидразин-гидрат, пиперидин, морфолин (см. схему 2), протекают преимущественно с замещением атома фтора в положении 2 пиридинового кольца. При этом соединения, образование которых связано с частичным отщеплением перфторалкилтиогрупп, что было характерно для хлорпиридиновых аналогов [8], присутствуют в реакционных смесях лишь в незначительных количествах. Соединения **4–6**, **7a,b** в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  характеризуются присутствием сигналов перфторалкильных групп, наличием трех сигналов равной интенсивности в области  $\delta$  –150, –130 и –90 м. д., принадлежащих атомам фтора 5-, 3- и 6-F соответственно. В масс-спектрах наблюдаются интенсивные молекулярные ионы, которые могут распадаться с отщеплением фтора, перфторалкильных радикалов, а также характеризуются наличием фрагментов, связанных с распадом заместителей в положении 2.

В отличие от хлорпиридиновых аналогов [8], удалось сохранить гептафторпропилтиогруппу при взаимодействии соединения **3c** с таким серосодержащим нуклеофилом как N,N-диметилдитиокарбамат натрия с образованием продукта дизамещения по положениям 2 и 5 пиридинового кольца соединения **9** (см. схему 3). Эти результаты подтверждают более высокую реакционную способность пиридиновых атомов фтора в соединениях **3a–c** в нуклеофильных реакциях по сравнению с аналогичными атомами хлора, что свидетельствует в пользу протекания такого процесса замещения в гетероароматическом ядре, в котором на определяющей скорости стадии не происходит разрыва связи с уходящей группой, роль последней в этом случае сводится к стабилизации возникающего аниона за счет индуктивного эффекта, который в ряду галогенов имеет максимальные значения для атомов фтора [9].

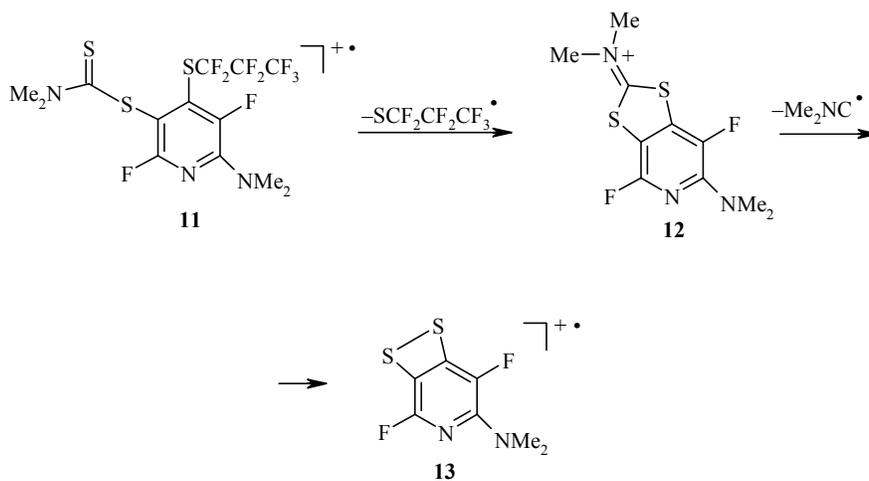
Схема 3



Образование продуктов дизамещения по пиридиновому кольцу при взаимодействии N,N-диметилдитиокарбамата натрия с пентафторпиридином и тетрафторизоникотинитрилом ранее уже наблюдалось [11]. Было также найдено, что дитиокарбаматная группа, находящаяся в положении 2, легко теряет молекулу  $\text{CS}_2$  из промежуточного цвиттер-иона [12], в результате чего генерируется N,N-диметиламиногруппа. В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения **9** помимо трех сигналов гептафторпропильной группы, присутствуют два дублета атомов фтора, находящихся в поло-

жениях 3 и 6 пиридинового цикла и в *para*-положении по отношению друг к другу, при  $\delta -120.98$  и  $-61.32$  м. д., соответственно, с КССВ  $^5J_{3-,6-F}$  и  $^5J_{6-,3-F}$  равными 26.8 Гц. В спектре ЯМР  $^{13}C$  сигналы пиридиновых атомов углерода в положениях 3 и 6, связанных с атомами фтора, проявляются при  $\delta 146.82$  м. д. в виде дублета дублетов с  $J_{3-C,3-F} = 254.0$ ,  $^4J_{3-C,6-F} = 3.5$  Гц и  $\delta 157.86$  м. д. в виде дублета с  $J_{6-C,6-F} = 234.7$  Гц соответственно. Метильные протоны диметиламиногруппы проявляются в виде двух синглетов при 3.25 и 3.26 м. д. в спектре ЯМР  $^1H$ , а также при 39.9 и 40.0 м. д. в спектре ЯМР  $^{13}C$ . N,N-Диметилдитиокарбаматная группа обнаруживается по наличию в спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  по паре синглетов метильных групп при  $\delta 3.54$ , 3.55 м. д. и 41.9, 46.0 м. д., соответственно, а также сигнала атома углерода тиокарбонильной группы при  $\delta 195.5$  м. д. Расположение дитиокарбаматной и диметиламинной групп в пиридиновом ядре доказано на основе анализа результатов масс-спектрального распада соединения **9** под действием электронного удара. В масс-спектре этого соединения присутствует относительно интенсивный ион с  $m/z$  276, образование которого может быть связано с элиминированием соседнего с дитиокарбаматной группой гексафторпропилтиофрагмента из молекулярного иона **11** и образованием бициклического иона **12**, который далее теряет фрагмент  $Me_2NC$  и превращается в ион **13** (см. схему 4). Описанный процесс характерен для масс-спектрального распада N,N-диметилдитиокарбаматных производных полихлорпиридинов [12], для которых обнаружена крайняя неустойчивость молекулярных ионов и чрезвычайно легкое отщепление соседнего к дитиокарбаматной группе атома Cl, и не обнаружен

Схема 4



для полифторпиридиновых аналогов. Для последних характерно наличие стабильных молекулярных ионов, распад которых не связан с первоначальным отщеплением атома фтора и последующей гетероциклизацией [13]. Таким образом, подтверждено присутствие дитиокарбаматной группы в положении 5 пиридинового цикла соединения **9** за счет легкого отщепления гептафторпропилтильного радикала в результате протекания внутримолекулярной гетероциклизации в молекулярном ионе. В случае же  $\alpha$ -фторзамещенного дитиокарбамата протекание подобного процесса было бы мало вероятно.

Как и в случаях с метантиолятом и фенилтиолятом [5, 7], толилтиолят-анион селективно замещает гептафторпропилтиогруппу в соединении **3c** с образованием 4-(*n*-толилтио)тетрафторпиридина (**10**), который далее при избытке реагента превращается в продукт дизамещения по положениям 2 и 4. Такая разница в направлении процесса замещения соединений **3a–c** в зависимости от природы нуклеофильного агента может трактоваться в рамках принципа ЖМКО [9], в соответствии с которым реакция такого "мягкого" нуклеофила, как, например, толилтиолят-анион, с более "мягкой" уходящей гептафторпропилтиогруппой – является предпочтительной.

В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения **10** отсутствуют сигналы гептафторпропильной группы, а наблюдается пара мультиплетов атомов фтора при  $-137.41$  и  $-91.18$  м. д., принадлежащих 3-, 5- и 2-, 6-F соответственно. Кроме того, в масс-спектре соединения **10** присутствует молекулярный ион  $[\text{M}]^+$  273,  $I_{\text{отн}}$  100%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Колоночную хроматографию проводили на силикагеле 60, 230–400 mesh (Merck). ТСХ – на пластинках с силикагелем 60 F<sub>254</sub> (Merck). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  записаны в CDCl<sub>3</sub> на спектрометрах Bruker AM-360 (360 МГц) или Bruker AM-500 (500 МГц). Внутренний стандарт ТМС или CFCl<sub>3</sub>. ИК спектры зарегистрированы на приборе BioRad FTS-40 FT-IR и Specord M-80. ХМС анализ был проведен на Hewlett-Packard 5890 ГЖХ-масс-спектрометре (70 эВ) с использованием 30 м капиллярной колонки, покрытой HP1 маслом. Масс-спектры высокого разрешения были записаны на масс-спектрометре VG Autospec.

**Перфторалкилирование тиола 1 и дисульфида 2** (общая методика). А. К смеси, приготовленной при  $-20$  °С из 1.4 г (8.2 ммоль) XeF<sub>2</sub>, 1.2–1.8 мл (16.4 ммоль) и 30 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, добавляют при перемешивании 2.7 ммоль исходного дисульфида или тиола. Реакционную смесь перемешивают при самопроизвольном разогреве до  $+5$  °С.

Б. К смеси 2.74 ммоль исходного дисульфида или тиола в 4.2–6.0 мл (54.8 ммоль) перфторалкилкарбоновой кислоты добавляют при  $30$  °С и перемешивании 1.4 г (8.2 ммоль) XeF<sub>2</sub>. Окончание реакции определяют в обоих случаях по окончании выделения газов. Реакционную смесь, полученную по методам А или Б, нейтрализуют раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, экстрагируют хлороформом, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают в вакууме. Остаток хроматографируют на силикагеле, элюент легкий петролейный эфир с т. кип.  $40$ – $70$  °С.

**2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилтиопиридин (3a)**. Выход 41%, бесцветное масло. Данные спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  соответствуют ранее опубликованным [2]. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 251 ( $[\text{M}]^+$ , 6), 232 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 2), 163 ( $[\text{M}-\text{F}, -\text{CF}_3]^+$ , 2), 138 ( $[\text{M}-\text{F}, -\text{CSCF}_2]^+$ , 4), 93 ( $[\text{M}-\text{F}, -\text{CSCF}_2, -\text{NCF}]^+$ , 5), 87 ( $[\text{M}-\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NCFCF}]^+$ , 7), 69 ( $[\text{CF}_3]^+$ , 100), 68 (33), 67 (7), 63 (6). Найдено:  $m/z$  250.9638  $[\text{M}]^+$ . C<sub>6</sub>F<sub>7</sub>NS. Вычислено: M = 250.9640.

**4-Пентафторэтилтио-2,3,5,6-тетрафторпиридин (3b).** Выход 40%, бесцветное масло. Данные спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  соответствуют ранее опубликованным [2]. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 301 ( $[\text{M}]^+$ , 4), 232 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 14), 138 ( $[\text{M}-\text{F}, -\text{CSCF}_2]^+$ , 10), 93 ( $[\text{M}-\text{F}, -\text{CSCF}_2, -\text{NCF}]^+$ , 13), 87 ( $[\text{M}-\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NCFCF}]^+$ , 18), 69 ( $[\text{CF}_3]^+$ , 100), 68 (18), 63 (45). Найдено:  $m/z$  301.9612  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_7\text{F}_9\text{NS}$ . Вычислено:  $M = 301.9608$ .

**4-Гептафторпропилтио-2,3,5,6-тетрафторпиридин (3c).** Выход 52%, бесцветное масло. Данные спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  соответствуют ранее опубликованным [2]. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 351 ( $[\text{M}]^+$ , 1), 232 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{F}_5]^+$ , 11), 138 ( $[\text{M}-\text{F}, -\text{CSCF}_2]^+$ , 6), 93 ( $[\text{M}-\text{F}, -\text{CSCF}_2, -\text{NCF}]^+$ , 9), 87 ( $[\text{M}-\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NCFCF}]^+$ , 6), 69 ( $[\text{CF}_3]^+$ , 100), 68 (27), 63 ( $[\text{SCF}]^+$ , 14). Найдено:  $m/z$  350.9581  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_8\text{F}_{11}\text{NS}$ . Вычислено:  $M = 350.9576$ .

**Взаимодействие соединений 3b,c с азотсодержащими нуклеофилами** (общая методика). К раствору 2.28 ммоль соединения **3b** в 10 мл метанола при 20 °С при перемешивании добавляют раствор 5.0 ммоль нуклеофила в 10 мл метанола. Окончание реакции определяют по исчезновению исходного соединения на ТСХ. Растворитель удаляют в вакууме, промывают водой и экстрагируют бензолом. Сушат безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Упаривают растворитель, а остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Элюент бензол.

**4-Гептафторпропилтио-2-гидразино-3,5,6-трифторпиридин (6).** Выход 89%, светло-коричневые кристаллы, т. пл. 80–81 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.82 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 6.28 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): -148.84 (1F, к,  $J_{5-,6-\text{F}} = 18.0$ , 5-F); -134.36 (1F, к,  $J_{3-,6-\text{F}} = 30.1$ , 3-F); -124.38 (2F, с,  $\text{CF}_2$ ); -91.54 (1F, к,  $J_{6-,5-\text{F}} = 24.0$ , 6-F); -86.06 (2F, с,  $\text{SCF}_2$ ); -80.58 (3F, к,  $J = 6.0$ ,  $\text{CF}_3$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3344, 3304, 3264 (NH,  $\text{NH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 363 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 346 ( $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$ , 1), 344 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 2), 244 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{F}_5]^+$ , 1), 225 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{F}_5, -\text{F}]^+$ , 1), 194 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{F}_7]^+$ , 20), 177 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{F}_7, -\text{NH}_3]^+$ , 9), 150 ( $[\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3]^+$ , 32), 69 ( $[\text{CF}_3]^+$ , 34). Найдено:  $m/z$  362.9897  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_{10}\text{N}_3\text{S}$ . Вычислено:  $M = 362.9888$ .

**4-Гептафторпропилтио-2-(4'-метоксифениламино)-3,5,6-трифторпиридин (11).** Выход 75%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 78–79 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.83 (3H, с, OMe); 6.52 (1H, уш. с, NH); 6.93 (2H, к,  $J = 9.2$ , Ar); 7.46 (2H, к,  $J = 9.2$ , Ar). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): -147.37 (1F, к,  $J_{5-,6-\text{F}} = 18.0$ , 5-F); -132.64 (1F, к,  $J_{3-,6-\text{F}} = 30.7$ , 3-F); -124.13 (2F, с,  $\text{CF}_2$ ); -89.73 (1F, к,  $J_{6-,5-\text{F}} = 23.7$ ,  $J_{6-,3-\text{F}} = 30.5$ , 6-F); -85.85 (2F, с,  $\text{SCF}_2$ ); -80.33 (3F, т,  $J = 9.8$ ,  $\text{CF}_3$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3350 (NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 454 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 439 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 56), 285 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{F}_7]^+$ , 14), 270 ( $[\text{M}-\text{CH}_3, -\text{C}_3\text{F}_7]^+$ , 50), 253 ( $[\text{M}-\text{SC}_3\text{F}_7]^+$ , 10), 242 ( $[\text{270}-\text{CO}]^+$ , 11), 241 ( $[\text{270}-\text{HCO}]^+$ , 16), 238 ( $[\text{M}-\text{CH}_3, -\text{SC}_3\text{F}_7]^+$ , 4), 209 ( $[\text{238}-\text{HCO}]^+$ , 6), 69 ( $[\text{CF}_3]^+$ , 22). Найдено:  $m/z$  454.0232  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{F}_{10}\text{N}_2\text{OS}$ . Вычислено:  $M = 454.0198$ .

**4-Пентафторэтилтио-2-пропиламино-3,5,6-трифторпиридин ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_8\text{N}_2\text{S}$ ) (12).** Выход 82%, бесцветное масло. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  в  $\text{CDCl}_3$ , а также масс-спектры соответствуют ранее опубликованным [7].

**4-Пентафторэтилтио-2-пиперидино-3,5,6-трифторпиридин ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_8\text{N}_2\text{S}$ ) (7a).** Выход 88%, бесцветное масло. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  в  $\text{CDCl}_3$ , а также масс-спектры соответствуют ранее опубликованным [7].

**2-Морфолино-4-пентафторэтилтио-3,5,6-трифторпиридин ( $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_8\text{N}_2\text{OS}$ ) (7b).** Выход 86%, бесцветное масло. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  в  $\text{CDCl}_3$ , а также масс-спектры соответствуют ранее опубликованным [7].

**Взаимодействие соединения 3c с *n*-толилтиолятом калия.** К 0.4 г (1.14 ммоль) соединения **3c**, растворенного в 6 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , при перемешивании при 20 °С добавляют по каплям раствор 0.2 г (1.23 ммоль) *n*-толилтиолята калия в 10 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , перемешивание продолжают в течение 1 ч. Растворитель отгоняют, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Элюент смесь бензол–гептан, 1:1. Выделяют один продукт реакции – соединение **10**.

**4-(4'-Толилтио)-2,3,5,6-тетрафторпиридин (10).** Выход 61%, белые кристаллы, т. пл. 42–43 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.38 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.18 (2H, к,  $J = 8.0$ , Ar); 7.44 (2H, к,  $J = 8.0$ , Ar). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: -137.41 (м, 3-, 5-F); -91.18 (м, 2-, 6-F). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 273 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 258 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 22), 254 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 12), 253 ( $[\text{M}-\text{HF}]^+$ , 14), 239 ( $[\text{M}-\text{CH}_3, -\text{F}]^+$ , 6), 220 ( $[\text{M}-\text{CH}_3, -2\text{F}]^+$ , 5), 123 ( $[\text{TolylS}]^+$ , 6), 91 ( $[\text{Tolyl}]^+$ , 60), 65 ( $[\text{Tolyl}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ , 38), 63 ( $[\text{Tolyl}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ , 16). Найдено:  $m/z$  273.0229  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_4\text{NS}$ . Вычислено:  $M = 273.0235$ .

**(2-Диметиламино-3,6-дифтор-4-гептафторпропилпиридин-5-ил)-N,N-диметилдитиокарбамат (9).** К раствору 0.35 г (1.0 ммоль) соединения **3b** в 10 мл ацетона при перемешивании при 20 °С добавляют 0.4 г (2.2 ммоль) дигидрата N,N-диметилдитиокарбамата натрия в 10 мл ацетона. Реакционная смесь при этом окрашивается в желто-коричневый цвет. Перемешивание продолжают 1 ч. Затем растворитель удаляют в вакууме, остаток промывают водой, экстрагируют хлороформом, сушат. Твердый остаток после удаления растворителя перекристаллизовывают из метанола. Получают 0.4 г светло-коричневых кристаллов, выход 83%, т. пл. 68–69 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 3.25 (с); 3.26 (6H, с, NMe<sub>2</sub>); 3.54 (с); 3.55 (6H, с, SC(=S)NMe<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д. (*J*, Гц): –124.31 (2F, с, CF<sub>2</sub>); –120.98 (1F, к, *J*<sub>3-с, 6-ф</sub> = 26.8, 3-Ф); –86.26 (2F, уш. с, SCF<sub>2</sub>); –80.15 (3F, т, *J* = 9.2, CF<sub>3</sub>); –61.32 (1F, к, *J*<sub>6-с, 3-ф</sub> = 26.8, 6-Ф). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 39.9 (с); 40.0 (с, NMe<sub>2</sub>); 41.9 (с); 46.0 (с, C(=S)NMe<sub>2</sub>); 125.0–103.0 (м, SCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 4-С); 130.2 (к, *J*<sub>5-с, 6-ф</sub> = 18.6, 5-С); 146.8 (к, к, *J*<sub>3-с, 3-ф</sub> = 254.0, *J*<sub>3-с, 6-ф</sub> = 3.5, 3-С); 149.0 (к, к, *J*<sub>2-с, 6-ф</sub> = 12.4, *J*<sub>2-с, 3-ф</sub> = 18.1, 2-С); 157.9 (к, *J*<sub>6-с, 6-ф</sub> = 234.7, 6-С); 195.5 (с, C=S). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 477 ([M]<sup>+</sup>, 2), 308 ([M–C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 1), 276 ([M–SC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 6), 220 ([M–SC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>–Me<sub>2</sub>NC]<sup>+</sup>, 2), 191 (2), 88 ([Me<sub>2</sub>NCS]<sup>+</sup>, 100). Найдено: *m/z* 477.0066 [M]<sup>+</sup>. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено: M = 477.0050.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. М. Сипягин, В. В. Колчанов, З. Г. Алиев, Н. К. Караханова, А. Т. Лебедев, *ХГС*, 330 (1998).
2. А. М. Сипягин, И. В. Ефремов, И. А. Помыткин, С. А. Каштанов, И. В. Ефремов, Н. Н. Алейников, *ХГС*, 1291 (1994).
3. В. С. Еншов, С. А. Каштанов, И. В. Ефремов, И. А. Помыткин, А. М. Сипягин, Н. Н. Алейников, *ХГС*, 1483 (1995).
4. Л. М. Ягупольский, *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*, Наукова думка, Киев, 1988, **10**, 275.
5. W. Dmowski, A. Haas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2119 (1987).
6. M. Yoshida, T. Yoshida, M. Kobayashi, N. Kamigata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 909 (1989).
7. И. В. Ефремов, А. М. Сипягин, И. А. Помыткин, *ХГС*, 932 (1996).
8. А. М. Сипягин, С. В. Пальцун, И. А. Помыткин, Н. Н. Алейников, *ХГС*, 63 (1994).
9. J. F. Bunnett, E. W. Garbisch, J. K. M. Pruitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 385 (1957).
10. J. F. Bunnett, W. D. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5967 (1957).
11. А. М. Сипягин, И. В. Ефремов, *ХГС*, 1088 (1996).
12. K. Rasheed, J. D. Warkentin, *J. Org. Chem.*, **44**, 267 (1979).
13. А. М. Сипягин, С. В. Пальцун, А. В. Пилюк, Н. Н. Свешников, В. И. Козловский, З. Г. Алиев, *ЖОрХ*, **29**, 1872 (1993).
14. А. Т. Лебедев, Н. К. Karakhanova, А. М. Sipyaguin, I. V. Efremov, N. Tretyakova, R. Haas, *J. Mass Spectrometry*, **32**, 728 (1997).

Институт проблем химической физики  
РАН, Черноголовка 142432, Московской обл.  
e-mail: sip@mail.chg.ru

Поступило в редакцию 19.04.2001

<sup>3</sup>Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия  
e-mail: lebedev@org.chem.msu.su