

**Кунишенко Б.В., Гайдаржи И.И., Кунишенко Б.Б., Мотняк Л.А.**  
**Взаимодействие перхлорпиридинкарбоновых кислот с SF<sub>4</sub> в среде безводного HF**

Кунишенко Борис Васильевич доктор химических наук, профессор,  
 Гайдаржи Иван Иванович, аспирант,  
 Кунишенко Борис Борисович, магистр,

Мотняк Лидия Анатольевна, кандидат химических наук, доцент,  
 Одесский национальный политехнический университет, г. Одесса, Украина

**Аннотация.** При взаимодействии перхлорпиридинкарбоновых кислот с SF<sub>4</sub> в растворе безводного HF в мягких условиях с высокими выходами были получены α-, β- и γ-трифторметилперхлорпиридины, в которых при высоких температурах под действием SF<sub>4</sub> в растворе безводного HF протекают реакции нуклеофильного замещения атомов хлора на фтор с образованием трифторметильных производных хлорфторпиридинов, содержащих от одного до трех атомов фтора в пиридиновом кольце.

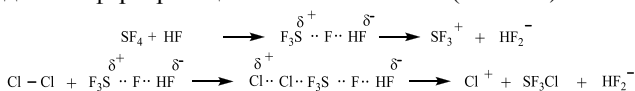
**Ключевые слова:** четырехфтористая сера, фтористый водород, электрофильное и нуклеофильное замещение

**Введение**

Четырехфтористая сера является уникальным селективным фторирующим агентом для замены на фтор карбонильного кислорода в альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах и их производных, а также гидроксильных групп в кислых спиртах. Одним из важнейших достижений в химии четырехфтористой серы, значительно расширяющим возможности ее применения в органическом синтезе, является проведение реакций фторирования в растворе безводного фтористого водорода [1].

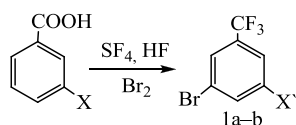
**Краткий обзор публикаций по теме**

Ранее [2] нами было показано, что комплексная смесь реагентов SF<sub>4</sub>-HF-HI<sub>g2</sub> помимо фторирования кислородсодержащих органических соединений может участвовать в реакциях электрофильного галогенирования ароматических углеводородов. Четырехфтористая сера в растворе безводного фтористого водорода образует реакционноспособный сульфониевый ион <sup>+</sup>SF<sub>3</sub>. Сульфониевый ион <sup>+</sup>SF<sub>3</sub>, как кислота Льюиса, способствует поляризации молекулы галогенирующего агента, увеличивает концентрацию позитивированных атомов хлора или брома в реакционной среде и выводит из сферы реакции галоген-анионы. (Схема 1):



**Схема 1.** Взаимодействие SF<sub>4</sub> с хлором в среде HF

Для подтверждения электрофильных свойств SF<sub>4</sub>-HF-HI<sub>g2</sub> нами были изучены реакции бензола и его производных с этой комплексной смесью реагентов и показано, что все реакции галогенирования ароматических соединений SF<sub>4</sub>-HF-HI<sub>g2</sub> подчиняются правилам ориентации в бензольном кольце для электрофильного замещения (Схема 2):



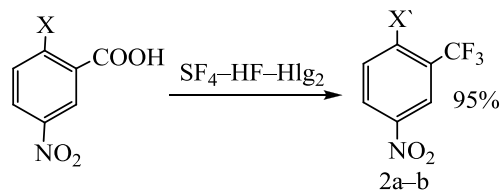
**1a:** X=X'=H; **1b:** X=COOH; X'=CF<sub>3</sub>.

**Схема 2.** Взаимодействие ароматических карбоновых кислот с SF<sub>4</sub>-HF-Br<sub>2</sub>

Увеличение количества электроноакцепторных заместителей в бензольном кольце затрудняет реакции

замещения водорода в бензольном кольце на галоген, как и должно быть при электрофильном процессе, а введение нитрогруппы в молекулу бензойной и фталевой кислот полностью препятствует реакциям электрофильного галогенирования даже в жестких условиях (Схема 3).

С другой стороны, при взаимодействии SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub> с насыщенными органическими соединениями, в зависимости от электронной природы заместителей у реакционного центра происходит либо электрофильное замещение атома водорода на хлор, либо нуклеофильное замещение водорода фтором.

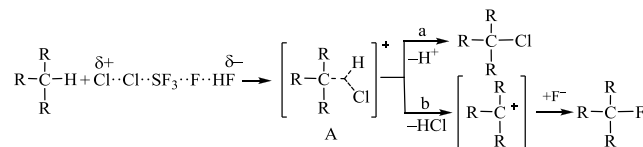


**2a:** X=X'=H; t= 160 °C; **2b:** X=COOH; X'=CF<sub>3</sub>; t= 200 °C.

**Схема 3.** Взаимодействие нитропроизводных ароматических карбоновых кислот с SF<sub>4</sub>-HF-HI<sub>g2</sub>

Мы показали, что при взаимодействии комплексной смеси реагентов SF<sub>4</sub>-HF-HI<sub>g2</sub> с предельными углеводородами на первой стадии происходит электрофильная атака sp<sup>3</sup>-гибризованного атома углерода галоген-катионом с образованием пентакоординированного карбониевого иона (А) [3].

Стабилизация иона (А) может протекать двояко: либо происходит реакция электрофильного замещения атома водорода галогеном (путь а), либо в результате переноса гидрид-иона на окислитель и отщепления хлористого водорода образуется карбениевый ион (Б), который присоединяет анион фтора (путь б, Схема 4).



**Схема 4.** Образование и стабилизация пентакоординированного карбониевого иона

Однако, отщепление атома водорода с электронной парой под действием электрофильного реагента нельзя назвать элиминированием гидрид-иона, как считают авторы работ [4,5], поскольку атакующая электро-

фильная частица ( $\text{Cl}^+$ ) обладает более сильными электроакцепторными свойствами, чем водород, а уходящей группой является молекула с электропозитивированным атомом водорода.

Реакционная смесь  $\text{SF}_4$  в среде фтористого водорода также является источником анионов фтора. Наличие четырехфтористой серы в системе полностью исключает присутствие влаги в реакционной среде, что сильно увеличивает нуклеофильные свойства анионов фтора. При этом система  $\text{SF}_4\text{-HF}$  способна реагировать по нуклеофильному механизму.

### Цель

Интересно было изучить взаимодействие четырехфтористой серы в среде безводного фтористого водорода с перхлорпиридиновой, перхлорникотиновой и перхлоризоникотиновой кислотами, для которых невозможны реакции электрофильного замещения и на примере которых возможно изучить реакции нуклеофильного замещения хлора на фтор в пиридиновом кольце.

### Материалы и методы

Четырехфтористая сера была получена по методике [6]. Перхлорпиридинкарбоновые кислоты получены кислотным гидролизом перхлорцианпиридинов [7].

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  записаны на спектрометре Tesla BS-497 с частотой 94.075 МГц относительно внешнего стандарта-  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в растворе  $d_6$  – ацетона. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Bruker AM-400 с частотой 100 МГц относительно внутреннего стандарта ГМДС в растворе  $d_6$  – ацетона. Газо-жидкостная хроматография проводилась на хроматографе «Chrom-31», детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, стальная колонка (6,3 м × 6мм) с 15% силикона FS-1265 на носителе Chromosorb W(AW-DMCS) 60-80 меш. Смесь соединений 3а-3б и 4а-4б разделяли методом препаративной ГЖХ на хроматографе «ПАХВ - 07», стальная колонка (5м × 10 мм) с 20% Carbowax 20 М на хромосорбе WAW. Газ-носитель – гелий. Температура разделения – 120°C.

### Взаимодействие перхлорпиридинкарбоновых кислот с системой $\text{SF}_4\text{-HF}$

*Получение  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -трифторметилперхлорпиридинов*  
Перхлорпиридинкарбоновую кислоту (1а-с) в количестве 5г, 10 г  $\text{SF}_4$  и 10 мл безводного HF нагревали в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 100 мл при температуре 50 °С в течение 7 часов. Автоклав охлаждали до комнатной температуры и удаляли газообразные продукты реакции. Реакционную массу выливали на лед, промывали водой, нейтрализовали карбонатом натрия и перегоняли с водяным паром. Продукт реакции экстрагировали эфиром, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , эфир отгоняли, трифторметилперхлорпиридины перегоняли под вакуумом.

*Получение  $\alpha$ - и  $\beta$ -трифторметилфторхлорпиридинов*  
Перхлорпиридинкарбоновую кислоту (1а, 1б) в количестве 5г, 10г  $\text{SF}_4$  и 10 мл безводного HF нагревали в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 100 мл при различных температурах (100 °С и 150 °С для 1а, 100 °С, 160°C и 200°C для 1б) в течение 10 часов. Автоклав охлаждали до комнатной температуры и уда-

ляли газообразные продукты реакции. Реакционную массу выливали на лед, промывали водой, нейтрализовали карбонатом натрия и перегоняли с водяным паром. Продукт реакции экстрагировали эфиром, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , эфир отгоняли, продукт перегоняли под вакуумом.

### 2,3,4,5-тетрахлор-6-(трифторметил)пиридин 4а

Выход 5.19 г (95%),  $t_{\text{пл}}$  36-37 °С.  $^{13}\text{C}$  ЯМР  $\delta$  123.12 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 262.25$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $\delta$  134.74 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 6.91$  Hz, C4),  $\delta$  137.00 (с., C2),  $\delta$  143.47 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 6.94$  Hz, C5),  $\delta$  148.77 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 3.75$  Hz, C3),  $\delta$  148,84 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 3.75$  Hz, C1).  $^{19}\text{F}$  ЯМР  $\delta$  10.90 (с., 3F,  $\text{CF}_3$ ). Элем. анализ расч.  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{F}_3\text{N}$ : Cl, 49.83; F, 20.00; найдено: Cl, 49.70; F, 19.77.  $t_{\text{кип}}$

### 2,3,4,6-тетрахлор-5-(трифторметил)пиридин 4б

Выход 5.35 г (98%),  $t_{\text{пл}}$  31-32 °С.  $^{13}\text{C}$  ЯМР  $\delta$  119.45 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 262.27$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $\delta$  130.09 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 27.19$  Hz, C-4),  $\delta$  130.18 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 4.00$  Hz, C-2),  $\delta$  142.69 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 7.12$  Hz, C-3),  $\delta$  147.10 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 7.16$  Hz, C-5),  $\delta$  153.63 (с., C-1).  $^{19}\text{F}$  ЯМР  $\delta$  20.30 (с., 3F,  $\text{CF}_3$ ). Элем. анализ расч.  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{F}_3\text{N}$ : Cl, 49.83; F, 20.00; найдено: Cl, 49.68; F, 19.83.

### 2,3,5,6-тетрахлор-4-(трифторметил)пиридин 4с

Выход 5.19 г (95%),  $t_{\text{кип}}$  132-134 °С (30 мм),  $n_D^{20}$  1.5450.  $^{13}\text{C}$  ЯМР  $\delta$  121.69 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 262.03$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $\delta$  131.68 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 6.92$  Hz, C2, C4),  $\delta$  149.36 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 26.69$  Hz, C3),  $\delta$  151.97 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 3.75$  Hz, C1, C5).  $^{19}\text{F}$  ЯМР  $\delta$  19.30 (с., 3F,  $\text{CF}_3$ ). Элем. анализ расч.  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{F}_3\text{N}$ : Cl, 49.83; F, 20.00; найдено: Cl, 49.80; F, 19.95.

### 3,4,5-трихлор-2-фтор-6-(трифторметил)пиридин 5а

Выход 4.63 г (90%),  $t_{\text{кип}}$  196-199°C (760 мм),  $n_D^{24}$  1.4860.  $^{13}\text{C}$  ЯМР  $\delta$  119.69 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 27.19$  Hz, C-2),  $\delta$  123.13 (кв. д,  $^1J_{\text{CF}} = 262.03$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 4.02$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $\delta$  130.74 (кв. д,  $^1J_{\text{CF}} = 7.12$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 3.89$  Hz, C4),  $\delta$  144.13 (кв. д,  $^1J_{\text{CF}} = 27.17$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 7.12$  Hz, C5),  $\delta$  149.83 (кв. д,  $^1J_{\text{CF}} = 7.97$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 4.02$  Hz, C3),  $\delta$  159.41 (кв.д,  $^1J_{\text{CF}} = 8.03$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 3.75$  Hz, C1).  $^{19}\text{F}$  ЯМР  $\delta$  10.36 (с., 1F),  $\delta$  10.90 (с., 3F,  $\text{CF}_3$ ). Элем. анализ расч.  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_4\text{N}$ : Cl, 39.67; F, 28.31; найдено: Cl, 39.51; F, 28.24.

### 2,3,5- трихлор -4-фтор-6-(трифторметил)пиридин 5б

Выход 4.63 г (90%),  $t_{\text{кип}}$  193-197°C (760 мм),  $n_D^{24}$  1.4857.  $^{13}\text{C}$  ЯМР  $\delta$  123.12 (кв.д,  $^1J_{\text{CF}} = 262.03$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 4.02$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $\delta$  123.54 (кв.д,  $^1J_{\text{CF}} = 27.19$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 7.16$  Hz, C4),  $\delta$  125.60 (кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 27.19$  Hz, C2),  $\delta$  142.49 (кв. д,  $^1J_{\text{CF}} = 26.70$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 6.67$  Hz, C5),  $\delta$  148.00 (д. кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 7.97$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 4.02$  Hz, C1),  $\delta$  169.70 (д. кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 3.77$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 8.03$  Hz, C3).  $^{19}\text{F}$  ЯМР  $\delta$  -28.42 (с., 1F),  $\delta$  10.90 (с., 3F,  $\text{CF}_3$ ). Элем. анализ расч.  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_4\text{N}$ : Cl, 39.67; F, 28.31; найдено: Cl, 39.55; F, 28.85.

### 3,5-дихлор-2,4-дифтор-6-(трифторметил)пиридин 5с

Выход 4.59 г ( 95%),  $t_{\text{кип}}$  180-183°C (760 мм),  $n_D^{24}$  1.4590.  $^{13}\text{C}$  ЯМР  $\delta$  108.63 (д.д,  $^1J_{\text{CF}} = ^2J_{\text{CF}} = 26.94$  Hz, C2),  $\delta$  119.14 (д. кв. д,  $^1J_{\text{CF}} = 20.88$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 6.89$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 4.17$  Hz C4),  $\delta$  123.12 (кв. д. д,  $^1J_{\text{CF}} = 261.78$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = ^3J_{\text{CF}} = 3.77$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $\delta$  142.54 (кв. д. д,  $^1J_{\text{CF}} = 27.19$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = ^3J_{\text{CF}} = 7.16$  Hz, C5),  $\delta$  158.85 (д. д. кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 262$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 7.47$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$ , C1),  $\delta$  169.53 (д. д. кв.,  $^1J_{\text{CF}} = 262$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 7.44$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$ , C3).  $^{19}\text{F}$

ЯМР  $\delta$  -28.42 (с., 1F, C3-F),  $\delta$  10.36 (с., 1F, C1-F),  $\delta$  10.90 (с., 3F, CF<sub>3</sub>). Элем. анализ расч. C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>N: Cl, 28.18; F, 37.7; найдено: Cl, 28.01; F, 38.5.

**2,4,5-трихлор-6-фтор-3-(трифторметил)пиридин 6a**  
Выход 5.14 г (100%)  $t_{\text{кип}}$  81-85°C (7 мм),  $n_D^{24}$  1.4930. <sup>13</sup>C ЯМР  $\delta$  113.42 (дкв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 11.78 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 4.00 Hz, C2),  $\delta$  119.45 (кв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 262.27 Hz, CF<sub>3</sub>),  $\delta$  125.73 (кв. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 27.19 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 4.25 Hz, C4),  $\delta$  144.60 (д. кв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 7.14 Hz, C3),  $\delta$  145.17 (д. кв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 7.12 Hz, C5),  $\delta$  164.65 (д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 261.78 Hz, C1). <sup>19</sup>F ЯМР  $\delta$  -65.36 (с., 1F, C3-F),  $\delta$  28.31 (с., 3F, CF<sub>3</sub>). Элем. анализ расч. C<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>4</sub>N: Cl, 49.83; F, 20.00; найдено: Cl, 49.72; F, 28.08.

**2,3,6-трихлор-4-фтор-5-(трифторметил)пиридин 6b**  
Выход 5.14 г (100%),  $t_{\text{кип}}$  198-200°C (760 мм),  $n_D^{24}$  1.4828. <sup>13</sup>C ЯМР  $\delta$  116.58 (д. кв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 53.88 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26.94 Hz, C4),  $\delta$  118.70 (д. кв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 8.03 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 3.75 Hz, C2),  $\delta$  123.85 (кв. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 262.02 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 6.91 Hz, CF<sub>3</sub>),  $\delta$  147.55 (д. кв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 7.14 Hz, C5),  $\delta$  154.47 (д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 6.66 Hz, C1),  $\delta$  165.02 (д. кв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 20.97 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 7.14 Hz, C3). <sup>19</sup>F ЯМР  $\delta$  -65.63 (с., 1F, C3-F),  $\delta$  28.31 (с., 3F, CF<sub>3</sub>). Элем. анализ расч. C<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>4</sub>N: Cl, 49.83; F, 20.00; найдено: Cl, 49.65; F, 28.15.

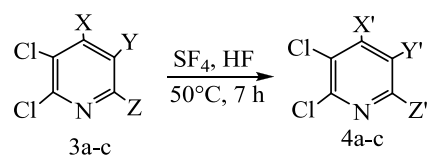
**2,5-дихлор-4,6-дифтор-3-(трифторметил)пиридин 6c**  
Выход г (98%),  $t_{\text{кип}}$  191-193°C (760 мм),  $n_D^{24}$  1.4400. <sup>13</sup>C ЯМР  $\delta$  104.20 (д.д. кв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26.70 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.80 Hz, C2),  $\delta$  112.26 (д. кв. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 27.00 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.8 Hz, C4),  $\delta$  123.85 (кв.д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 262.02 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 6.91 Hz, CF<sub>3</sub>),  $\delta$  145.90 (д. д. кв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 7.14 Hz, C5),  $\delta$  164.81 (д. д. кв., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 262.00 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 7.1, C3),  $\delta$  165.12 (д. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 262.03 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 6.91 Hz, C1). <sup>19</sup>F ЯМР  $\delta$  -65.63 (с., 1F, C3-F),  $\delta$  10.36 (с., 1F, C1-F),  $\delta$  28.31 (с., 3F, CF<sub>3</sub>). Элем. анализ расч. C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>N: Cl, 28.18; F, 37.70; найдено: Cl, 28.02; F, 37.90.

**3-хлор-2,4,6-трифтор-5-(трифторметил)пиридин 6d**  
Выход 4.06 г (90%),  $t_{\text{кип}}$  128-130 °C (760 мм),  $n_D^{24}$  1.4090. <sup>13</sup>C ЯМР  $\delta$  97.39 (д. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26.94 Hz, C2),  $\delta$  97.57 (кв. д. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 27.18 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4.26 Hz, C5),  $\delta$  119.61 (кв. д. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 261.78 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 6.67 Hz, CF<sub>3</sub>),  $\delta$  157.29 (д. м., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 261.78 Hz, C5),  $\delta$  162.40 (д. м., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 261.81 Hz, C3),  $\delta$  163.38 (д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 262.78 Hz, C1). <sup>19</sup>F ЯМР  $\delta$  -65.61 (с., 1F, C3-F),  $\delta$  7.27 (с., 1F, C1-F),  $\delta$  28.31 (с., 3F, CF<sub>3</sub>),  $\delta$  37.72 (с., 1F, C5-F). Элем. анализ расч. C<sub>6</sub>ClF<sub>6</sub>N: Cl, 15.07; F, 48.41; найдено: Cl, 14.98; F, 48.37.

## Результаты и обсуждение

Трифторметилфторхлорпиридины являются базовыми веществами для синтеза различных производных, которые обладают высокой биологической активностью и проявляют себя как эффективные гербициды, фунгициды, нематоциды и бактерициды [8].

Нами изучено взаимодействие перхлорпиридинкарбоновых кислот с четырехфтористой серой в среде безводного фтористого водорода и показано, что в мягких условиях с выходами, близкими к количественным, образуются  $\alpha$ -  $\beta$ - и  $\gamma$ -трифторметилперхлорпиридины:



**3a, 4a:** X=X'=Y=Y'=Cl; Z=COOH; Z'=CF<sub>3</sub>; **3b, 4b:**  
X=X'=Z=Z'=Cl; Y=COOH; Y'=CF<sub>3</sub>;

**3c, 4c:** X=COOH; X'=CF<sub>3</sub>; Y=Y'=Z=Z'=Cl.

Схема 5. Взаимодействие перхлорпиридинкарбоновых кислот с SF<sub>4</sub>-HF

Увеличение температуры реакции перхлорпиридинкарбоновых кислот с SF<sub>4</sub> в среде безводного фтористого водорода приводит к тому, что наряду с превращением карбоксильной группы в трифторметильную начинают протекать реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в ядре пиридина на фтор. Наличие электроноакцепторной трифторметильной группы и атома азота в пиридиновом кольце способствует протеканию этих реакций. При этом увеличение температуры реакции до 100 °C позволяет получать  $\alpha$ - и  $\beta$ -трифторметилполихлорфторпиридины, у которых нуклеофильно замещается только один атом хлора на фтор. Проведение реакции перхлорпиколиновой кислоты с SF<sub>4</sub>-HF при температуре 150 °C приводит к образованию с высоким выходом 2-трифторметил-4,6-дифтор-3,5-дихлорпиридина (Схема 6):

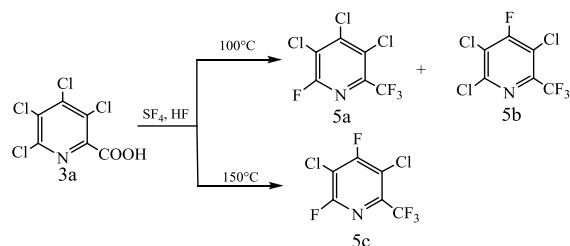


Схема 6. Взаимодействие перхлорпиколиновой кислоты с SF<sub>4</sub>-HF

Перхлорникотиновая кислота под действием SF<sub>4</sub>-HF при 100 °C превращается в смесь изомеров, содержащих фтор в четвертом или шестом положениях пиридинового ядра, а при 160 °C - в 3-трифторметил-4,6-дифтор-2,5-дихлорпиридин (6c). Следует отметить, что в отличие от перхлорпиколиновой кислоты, в которой нуклеофильно удаётся заместить только два атома хлора в перхлорникотиновой кислоте при 200 °C происходит замещение трех атомов хлора на фтор с образованием 3-трифторметил-2,4,6- трифтор-5-хлорпиридина (Схема 7):

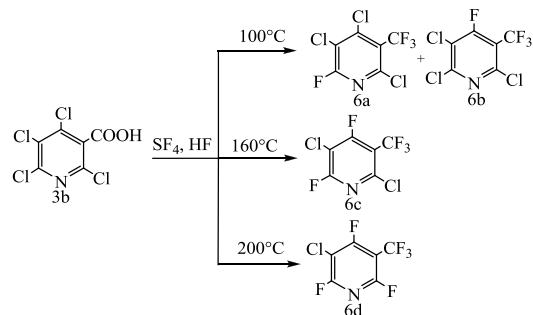


Схема 7 Взаимодействие перхлорникотиновой кислоты с SF<sub>4</sub>-HF

При нагревании перхлорпиридинкарбоновых кислот только с HF в отсутствие SF<sub>4</sub> реакции нуклеофильного замещения хлора на фтор не происходят, а реакционная смесь сильно осмолается.

#### Выводы

Таким образом, комплексная смесь реагентов SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub> обладает как электрофильными, так и нуклеофильными свойствами. Геометрическая структура четырехфтористой серы обуславливает двойственный характер ее поведения. Наличие свободной электронной пары в молекуле SF<sub>4</sub> является причиной проявления ею основных свойств. В то же время, четырехфтористая сера может выступать как акцептор электронной пары, т.е. проявлять кислые свойства, т.к. возможно увеличение координационного числа серы до шести.

Положительная роль четырехфтористой серы в реакциях органических соединений с комплексной сме-

сью реагентов SF<sub>4</sub> - HF- Hlg<sub>2</sub> обусловлена несколькими факторами.

Во первых, наличие SF<sub>4</sub> в реакционной смеси увеличивает концентрацию позитивированного галогениона, что способствует реакции электрофильного галогенирования и приводит к выводу из сферы реакции хлор- или броманионов.

Во вторых, SF<sub>4</sub> в растворе безводного фтористого водорода образует чрезвычайно реакционноспособный сульфониевый ион SF<sub>3</sub><sup>+</sup> и ион HF<sub>2</sub><sup>-</sup>, последний из которых является источником анионов фтора [2]. Наличие четырехфтористой серы в реакционной среде полностью исключает присутствие даже следов влаги и увеличивает нуклеофильные свойства анионов фтора за счет получения не содержащего сольватной оболочки так называемого «голового» фторид-иона.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L.S. Zemskov, S.V. German (Eds.), New Fluorinating Agents in Organic Synthesis, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
2. B.V. Kunshenko, V.O. Omarov, N.N. Muratov, S.M. Mikhailovskii, L.M. Yagupolskii, Zh. Org. Khim. 27(1) (1991) 125-129; Chem. Abstr. 115 (1991) 158595a.
3. L.M. Yagupolskii, B.V. Kunshenko, Book of Abstracts of the German-Russian-Ukrainian symposium on Fluorine chemistry, Novosibirsk, 1995, P. 85-88.
4. A.M. Aleksandrov, V.P. Kukhar, G.I. Danilenko, A.P. Krasnoschek, Zh. Org. Khim. 13(8) (1977) 1629-1634; Chem. Abstr. 87 (1977) 184066b.
5. A.P. Khardin, A.D. Popov, P.A. Protopopov, Zh. Org. Khim. 11(9) (1975) 1982; Chem. Abstr. 84 (1976) 58736v.
6. F.S. Fawcett, C.M. Tullock, Inorg. Synth., 7 (1963) 119.
7. A.M. Sipyagin, O.V. Dobrokhotova, S.G. Alemaskin, S.A. Ek-sanov, V.G. Kartsev, USSR Patent 1684281; Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy 38 (1991).
8. F.E. Torba, US Patent 3787420 (1974); Chem. Abstr. 80 (1974) 82674.

#### Kunshenko B.V., Gaydarzhi I.I., Kunshenko B.B., Motnyak L.A. Interaction of perchloropyridinecarboxylic acids with SF<sub>4</sub> in anhydrous HF

**Abstract.** α-, β- and γ- trifluoromethylperchloropyridines were obtained by SF<sub>4</sub>/ anhydrous HF treatment of perchloropyridinecarboxylic acids in mild conditions. These compounds when treated by SF<sub>4</sub>/ anhydrous HF at high temperatures enter into nucleophilic substitution reactions of the chlorine atoms by fluorine to form trifluoromethylchlorofluoropyridine derivatives containing from one to three fluorine atoms on the pyridine ring.

**Keywords:** sulfur tetrafluoride, hydrogen fluoride, electrophilic and nucleophilic substitution