

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

## РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОИДПИРИДИНОВ

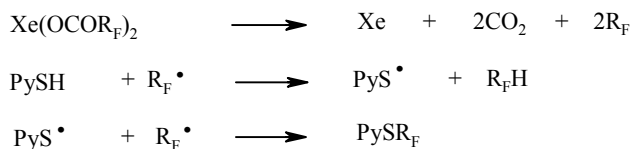
### 17\*. СИНТЕЗ 2-, 3- И 4-ПЕРФТОРАЛКИЛТИОПОЛИХЛОРПИРИДИНОВ

Перфторалкилированием тиолов и дисульфидов производных полихлорпиридинов при термическом разложении бисперфторалкилкарбоксилатов Хе(II) синтезированы 2-, 3- и 4-перфторалкилтиополихлорпиридины. Показано, что образование последних протекает из исходных тиолов только через образование дисульфидов. Обнаружено, что 3,4,5,6-тетрахлор-2-трифторметилтиопиридин взаимодействует с *n*-толилтиолятом калия с сохранением фторсодержащего фрагмента и замещением атома хлора в положении 4 пиридинового кольца толилтиогруппой.

**Ключевые слова:** 2,3,4-перфторалкилтиополихлорпиридины, перфторалкилирование гетероциклических тиолов и дисульфидов, реакции нуклеофильного замещения.

Недавно мы разработали метод перфторалкилирования ароматических и гетероциклических тиолов и дисульфидов на основе термолитических реакций с бисперфторалкилкарбоксилатами двухвалентного ксенона [2, 3]. Генерация последних может осуществляться либо предварительно, смешением эквимольных количеств ХеF<sub>2</sub> и перфторкарбоновой кислоты при охлаждении в подходящем растворителе, например, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeCN, с последующим внесением в реакционную массу серосодержащего соединения, либо *in situ*, добавлением ХеF<sub>2</sub> к смеси серосодержащего субстрата с избытком перфторкарбоновой кислоты, которая при этом выполняет еще и роль растворителя.

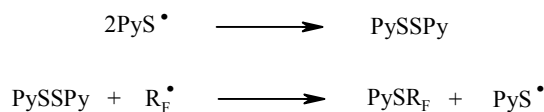
Мы уже сообщали о перфторалкилировании серии 4-меркаптополихлорпиридинов с образованием 4-перфторалкилтиополихлорпиридинов [4]. Предположим, что процесс перфторалкилирования может протекать в результате рекомбинации полихлорпиридилтиильного и перфторалкильного радикалов:



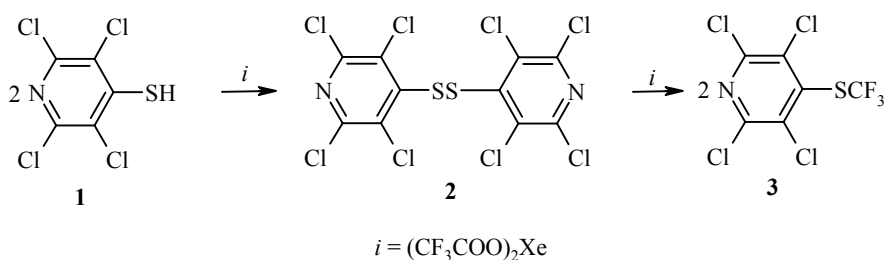
Py = полихлорпирид-4-ил

\* Сообщение 16 см. [1].

либо через промежуточное образование бис(полихлорпирид-4-ил)дисульфидов:



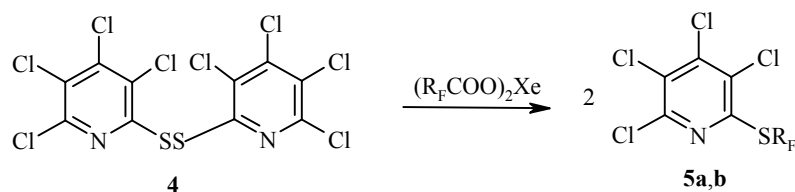
В настоящей работе мы методом ТСХ исследовали превращения исходного 4-меркапто-2,3,5,6-тетрахлорпиридина (**1**) в продукт перфторалкилирования 2,3,5,6-тетрахлор-4-трифторметилтиопиридин (**3**) и установили, что образование последнего происходит только через промежуточный дисульфид **2**, причем последний генерируется в реакционной среде из тиола **1** в присутствии бисперфторалкилкарбоксилата Хе, полученного из 1 экв. ХеF<sub>2</sub>. Последующее добавление еще 2–3 экв. этого реагента обеспечивает полное превращение **2** в ожидаемое соединение **3**. Отдельные опыты по трифторметилированию дисульфида **2**, синтезированного по методу [5], привели к 2,3,5,6-тетрахлор-4-трифторметилтиопиридину (**3**), физико-химические, спектральные характеристики и выходы которого идентичны ранее полученным в случае тиола **1** [2].



Единственное отличие заключается лишь в более низком расходе, а именно, 1 экв. ХеF<sub>2</sub>. Таким образом, для данного процесса перфторалкилирования можно использовать в качестве исходных соединений как тиолы, так и дисульфиды полихлорпиридинов. Показано также, что для всех методов проведения перфторалкилирования выходы одинаковы, что связано с достаточной растворимостью исходных соединений **1** и **2** как в СН<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, так и в перфторкарбоновых кислотах.

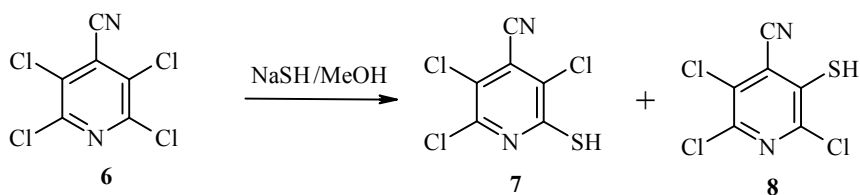
В настоящей работе мы попытались синтезировать и другие изомеры перфторалкилтиополыхлорпиридинов с локализацией перфторалкилтиогруппы в положениях 2 и 3 пиридинового ядра. Основная проблема получения таких соединений связана с труднодоступностью исходных замещенных тиолов и дисульфидов полихлорпиридинов **2** и **3**. Для последних наиболее характерно образование производных по положению 4 пиридинового ядра в реакциях нуклеофильного замещения с серосодержащими агентами [6]. В литературе описаны по одному методу получения 2-меркапто-3,4,5,6-тетрахлорпиридина [7] и бис(3,4,5,6-тетрахлорпирид-2-ил)дисульфида (**4**) [8]. Дисульфид **4** подвергался перфторалкилированию в растворе СН<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> по способу А, так как плохо растворим в перфторкарбоновых кислотах (трифторуксусной и перфторпропионовой). При молярных соотношениях реагентов дисульфид **4** – ХеF<sub>2</sub>–CF<sub>3</sub>COOH, 1:3:7, и дисульфид **4** – ХеF<sub>2</sub>–C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COOH, 1:3:9, с выходами 69 и 17% образуются

3,4,5,6-тетрахлор-2-трифторметилтиопиридин (**5a**) и 2-пентафторэтилтио-3,4,5,6-тетрахлорпиридин (**5b**) соответственно.

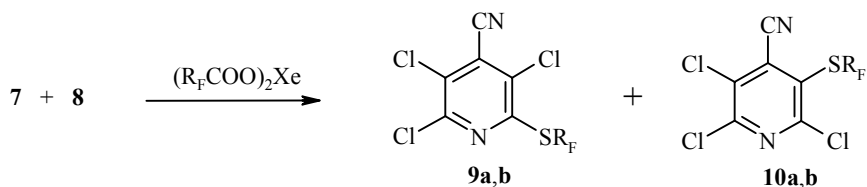


**5 a** CF<sub>3</sub>, **b** R<sub>F</sub> = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>

Другой возможностью синтеза 2-меркаптополихлорпиридинов может быть использование полихлорпиридинов, замещенных по положению 4 пиридинового ядра, например, CN, COOAlk, CF<sub>3</sub> и другими трудно уходящими группами, в стандартных реакциях с гидросульфидами щелочных металлов. Так, при взаимодействии 2,3,5,6-тетрахлоризоникотинитрила (**6**) с гидросульфидом натрия получили смесь, анализ которой методом хромато-масс-спектрометрии показал наличие двух изомерных меркапто-трихлоризоникотинитрилов в соотношении 3:1, очевидно, с локализацией тиольных групп в положениях 2 и 3 пиридинового ядра. По данным масс-спектров обоих изомеров, основной продукт реакции удалось отнести к 2-меркапто-3,5,6-трихлор-4-цианпиридину (**7**), а второй – к 3-меркапто-2,5,6-трихлор-4-цианпиридину (**8**).



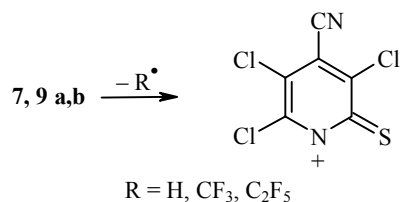
Попытки разделить соединения **7** и **8** хроматографически не увенчались успехом, поэтому смесь подвергли перфторалкилированию XeF<sub>2</sub> в перфторкарбоновых кислотах (трифторуксусной и перфторпропионовой). В результате получили смеси изомерных трифторметилтио- и пентафторэтилтиотрихлор-4-цианпиридинов, которые разделили на индивидуальные соединения методом колоночной хроматографии, причем соотношение изомеров осталось такое же, 3:1.



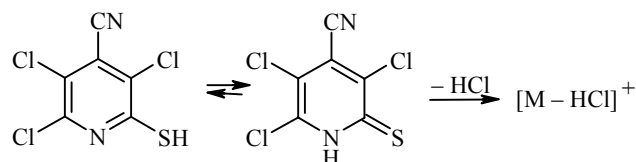
**9, 10 a** R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>, **b** R = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>

Сравнение спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  исходного тиола **1** [9] и трифторметилтиопроизводного **3** (табл. 1) показывает существенный сдвиг в спектре последних сигналов в сильное поле: на 12.7 м. д. атома  $\text{C}_{(4)}$ , связанного с серосодержащей группой, и двух смежных атомов  $\text{C}_{(3)}$  и  $\text{C}_{(5)}$  в слабое поле на 11.3 м. д., тогда как положение сигналов  $\text{C}_{(2)}$  и  $\text{C}_{(6)}$  меняется существенно меньше (сдвиг в слабое поле на 1.5 м. д.). Рассчитанные эффекты замещения атома Cl в положении 4 пиридинового цикла на группу  $\text{SCF}_3$  составляют в итоге для пиридиновых атомов C в пентахлорпиридине:  $\text{C}_{(2)}$ ,  $\text{C}_{(6)}$  +0.9;  $\text{C}_{(3)}$ ,  $\text{C}_{(5)}$  +7.7,  $\text{C}_{(4)}$  -7.6 м. д. (эти данные необходимы для сравнения со спектром соединения **5a**). Локализация группы  $\text{SCF}_3$  в положении 2 пиридинового цикла приводит к еще более существенным сдвигам сигналов атомов углерода, как непосредственно связанного  $\text{C}_{(2)}$ , так и смежного  $\text{C}_{(3)}$ , на -16.4 и +18.7 м. д., соответственно, тогда как эффект замещения для атомов  $\text{C}_{(4)}$ ,  $\text{C}_{(5)}$  и  $\text{C}_{(6)}$  составляет -0.6, +1.8 и +2.2 м. д. (соединение **5a**). В спектрах изомеров **9a** и **10a**, содержащих трифторметильную группу в положениях 2 и 3, наблюдаются существенные различия. Если для группы 3- $\text{SCF}_3$  производного **10a** характерен сдвиг сигналов атомов  $\text{C}_{(3)}$  на -7.3 м. д., а смежных атомов  $\text{C}_{(2)}$  и  $\text{C}_{(4)}$  на +3.0 и +5.5 м. д. относительно резонансов соответствующих атомов углерода в спектре тетрахлоризоникотинитрила [10], то для 2- $\text{SCF}_3$  изомера **9a** характерно существенное смещение сигналов атомов  $\text{C}_{(2)}$  в сильное поле на 15.3 и смежного атома  $\text{C}_{(3)}$  в слабое - на 21.2 м. д. Кроме того, в последнем случае наблюдается значительный сдвиг в слабое поле резонанса атома  $\text{C}_{(6)}$ . Следует отметить, что спектральные характеристики (спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  пиридиновых фрагментов) соединений **9b**, **10b** в значительной степени согласуются с таковыми для их гомологов фтора **9a**, **10a**.

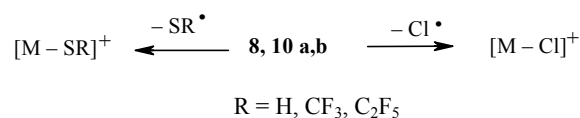
Изомерные пары тиопроизводных пиридина **7**, **8**, **9a,b** и **10a,b** могут быть надежно идентифицированы по их масс-спектрам. Наличие атома серы в положении 2 пиридинового ядра приводит к появлению доминирующего направления распада  $\text{M}^+$ , связанного с образованием тионового иона.



В случае тиола **7** сам ион  $\text{M}^+$  может находиться в тионовой форме и отщеплять молекулу HCl.

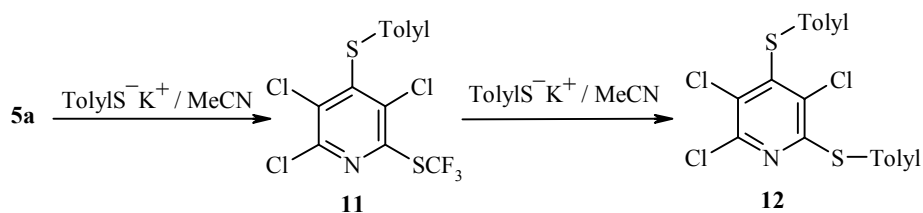


Перемещение серосодержащего заместителя в положение 3 полностью изменяет картину фрагментации. Максимальным в масс-спектрах всех изученных соединений этого типа является ион  $[M-Cl]^+$ , полностью отсутствующий в спектрах соответствующих изомеров. Помимо этого процесса наблюдается также отщепление SR радикала.



Таким образом, на основании пиков  $[M-Cl]$ ,  $[M-SR]$ ,  $[M-R]$  можно делать однозначные выводы о структуре изомерных соединений.

Полихлорпиридины **5**, **9**, **10** содержат активные в реакциях нуклеофильного замещения атомы хлора и могут быть использованы как синтоны в синтезе ряда новых соединений, содержащих "суперлипофильные" перфторалкилтиогруппы. В отличие от ранее полученных нами 4-замещенных производных, которые легко теряют перфторалкилтиогруппу в реакциях с серосодержащими нуклеофильными агентами, такими как гидросульфид, N,N-диметилдитиокарбамат, метантиолят и фенилтиолят щелочных металлов [11], для соединений **5a,b** с локализацией в положении 2 пиридинового ядра фторсодержащей группы, следовало ожидать образования продуктов замещения с сохранением последней. Так, при взаимодействии соединения **5a** с 1 экв. толилтиолята калия в растворе ацетонитрила образуется соединение **11**, в спектре ЯМР <sup>19</sup>F которого наблюдается синглет при -39.9 м. д., что подтверждает наличие в молекуле трифторметилтиогруппы, а в спектре ЯМР <sup>1</sup>H – синглет при 2.41 м. д. метильной группы и дублет дублетов фенильных протонов при 7.23 м. д., что подтверждает наличие в молекуле как трифторметилтио-, так и толилтиогрупп соответственно. В присутствии второго эквивалента серосодержащего реагента происходит замещение и фторсодержащего фрагмента с образованием 2,4-бис(*n*-толилтио)-3,5,6-трихлорпиридина (**12**).



Таким образом, полученные результаты по реакционной способности соединения **5a**, в котором перфторалкилтиогруппа локализована в положении 2 пиридинового кольца, позволяют существенно увеличить круг реакций нуклеофильного замещения, протекающих с сохранением "суперлипофильных" фторсодержащих групп, и, следовательно, расширить синтетические возможности этого класса производных полихлорпиридинов.

Таблица 1

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **3**, **5a,b**, **9a,b**, **10a,b**

Соединение	Спектр ЯМР $^{19}\text{F}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)					
		$\text{C}_{(2)}$	$\text{C}_{(3)}$	$\text{C}_{(4)}$	$\text{C}_{(5)}$	$\text{C}_{(6)}$	Прочие атомы С
<b>3</b>	-38.03 (3F, c, $\text{SCF}_3$ )	147.1	137.4	137.2	137.4	147.1	128.2 (к, $J_{\text{CF}} = 313.0$ , $\text{CF}_3$ )
<b>5a</b>	-40.49 (3F, c, $\text{SCF}_3$ )	129.8	148.4	144.1	131.5	148.4	128.4 (к, $J_{\text{CF}} = 308.3$ , $\text{CF}_3$ )
<b>5b</b>	-90.91 (2F, к, $J = 2.8$ , $\text{SCF}_2$ ), -82.00 (3F, т, $J = 2.8$ , $\text{CF}_3$ )	132.1	146.6	144.6	131.4	148.4	119.0 (к, т, $J_{\text{CF}} = 285.1$ , $^2J_{\text{CF}} = 35.0$ , $\text{CF}_3$ ); 120.7 (т, к, $J_{\text{CF}} = 294.9$ , $^2J_{\text{CF}} = 41.0$ , $\text{SCF}_2$ )
<b>9a</b>	-39.09 (3F, c, $\text{SCF}_3$ )	131.9	153.2	122.9	133.5	155.5	128.1 (к, $J_{\text{CF}} = 311.1$ , $\text{CF}_3$ ); 111.5 (CN)
<b>9b</b>	-89.86 (2F, к, $J = 2.8$ , $\text{SCF}_2$ ), -83.82 (3F, т, $J = 2.8$ , $\text{CF}_3$ )	132.6	154.0	122.5	133.8	156.6	119.0 (к, т, $J_{\text{CF}} = 258.2$ , $^2J_{\text{CF}} = 35.1$ , $\text{CF}_3$ ); 121.1 (т, к, $J_{\text{CF}} = 296.4$ , $^2J_{\text{CF}} = 42.1$ , $\text{CF}_3$ ); 112.2 (CN)
<b>10a</b>	-38.87 (3F, c, $\text{SCF}_3$ )	150.2	124.9	131.0	132.2	149.0	128.1 (к, $J_{\text{CF}} = 308.6$ , $\text{CF}_3$ ); 111.5 (CN)
<b>10b</b>	-91.89 (2F, к, $J = 2.7$ , $\text{SCF}_2$ ), -83.23 (3F, т, $J = 2.7$ , $\text{CF}_3$ )	148.3	124.7	133.2	133.4	147.3	118.3 (к, т, $J_{\text{CF}} = 287.6$ , $^2J_{\text{CF}} = 36.9$ , $\text{SCF}_2$ ); 120.0 (т, к, $J_{\text{CF}} = 292.5$ , $^2J_{\text{CF}} = 43.0$ , $\text{CF}_3$ ); 110.8 (CN)

Таблица 2

## Характеристики соединений 3, 5a,b, 9a,b и 10a,b

Соединение	Масс-спектр, $m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)	Масс-спектр высокого разрешения			Т. пл., °С	Выход, %
		найдено: $[M]^+$	брутто-формула	вычислено: М		
<b>3</b>	315 ( $[M]^+$ , 100), 296 ( $[M-F]^+$ , 4), 280 ( $[M-Cl]^+$ , 6), 246 ( $[M-CF_3]^+$ , 6), 211 ( $[M-CF_3-Cl]^+$ , 66), 69 ( $[CF_3]^+$ , 75)	314.8454	$C_6Cl_4F_3NS$	314.8458		87
<b>5a</b>	315 ( $[M]^+$ , 79), 296 ( $[M-F]^+$ , 3), 280 ( $[M-Cl]^+$ , 90), 246 ( $[M-CF_3]^+$ , 13), 214 ( $[M-SCF_3]^+$ , 10), 211 ( $[M-Cl-CF_3]^+$ , 43), 202 ( $[M-CSCF_3]^+$ , 18), 176 ( $[M-2Cl-CF_3]^+$ , 8), 141 ( $[M-3Cl-CF_3]^+$ , 18), 106 ( $[M-4Cl-CF_3]^+$ , 25), 69 ( $[CF_3]^+$ , 81)	314.8452	$C_6Cl_4F_3NS$	314.8458		69
<b>5b</b>	365 ( $[M]^+$ , 100), 330 ( $[M-Cl]^+$ , 23), 296 ( $[M-CF_3]^+$ , 61), 246 ( $[M-C_2F_5]^+$ , 38), 214 ( $[M-SC_2F_5]^+$ , 27), 211 ( $[M-Cl-C_2F_5]^+$ , 81), 151 ( $[SC_2F_5]^+$ , 1), 119 ( $[C_2F_5]^+$ , 42), 69 ( $[CF_3]^+$ , 92)	364.8433	$C_7Cl_4F_5NS$	364.8426	44–45	18
<b>9a</b>	306 ( $[M]^+$ , 29), 287 ( $[M-F]^+$ , 2), 271 ( $[M-Cl]^+$ , 1), 237 ( $[M-CF_3]^+$ , 12), 202 ( $[M-CF_3-Cl]^+$ , 17), 176 ( $[M-CF_3-CN-Cl]^+$ , 14), 167 ( $[M-CF_3-2Cl]^+$ , 1), 141 ( $[M-CF_3-2Cl-CN]^+$ , 7), 132 ( $[M-CF_3-3Cl]^+$ , 12), 106 ( $[M-3Cl-CF_3-CN]^+$ , 7), 69 ( $[CF_3]^+$ , 100)	305.8788	$C_7Cl_3F_3NS$	305.8800	38–39	50
<b>9b</b>	356 ( $[M]^+$ , 86), 337 ( $[M-F]^+$ , 9), 287 ( $[M-CF_3]^+$ , 34), 237 ( $[M-C_2F_5]^+$ , 100), 202 ( $[M-C_2F_5-Cl]^+$ , 62), 176 ( $[M-C_2F_5-Cl-CN]^+$ , 22), 132 ( $[M-C_2F_5-3Cl]^+$ , 35), 119 ( $[C_2F_5]^+$ , 40), 106 ( $[M-C_2F_5-Cl-CN]^+$ , 100)	355.8742	$C_8Cl_3F_5N_2S$	355.8768	43–44	54
<b>10a</b>	306 ( $[M]^+$ , 96), 271 ( $[M-Cl]^+$ , 80), 202 ( $[M-CF_3-Cl]^+$ , 28), 132 ( $[M-CF_3-3Cl]^+$ , 20), 106 ( $[M-3Cl-CF_3-CN]^+$ , 12), 69 ( $[CF_3]^+$ , 100)	307.8752	$C_7^{35}Cl_2^{37}ClF_3N_2S$	307.8770	40–41	22
<b>10b</b>	356 ( $[M]^+$ , 58), 337 ( $[M-F]^+$ , 6), 321 ( $[M-Cl]^+$ , 19), 287 ( $[M-CF_3]^+$ , 46), 237 ( $[M-C_2F_5]^+$ , 20), 202 ( $[M-C_2F_5-Cl]^+$ , 56), 176 ( $[M-C_2F_5-Cl-CN]^+$ , 12), 144 ( $[M-SC_2F_5-Cl-CN]^+$ , 17), 119 ( $[C_2F_5]^+$ , 57), 69 ( $[CF_3]^+$ , 100)	355.8742	$C_8Cl_3F_5N_2S$	355.8768	43–44	18

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля 60, 230–400 меш (Merck), ТСХ – с использованием пластинок с силикагелем 60 F<sub>254</sub> (Merck). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F получали на спектрометрах Bruker AC 200, Bruker AM 360 или AM 500 (200, 360 и 500 МГц) в CDCl<sub>3</sub>, внутренние стандарты TMS или CFCl<sub>3</sub>. ГЖХ-МС анализ проводили на приборе Hewlett-Packard 5890 (70 эВ) с использованием 30 м капиллярной колонки, покрытой HP1 маслом. Масс-спектры высокого разрешения получали на масс-спектрометре VG Autospec.

Физико-химические и спектральные характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2.

**Перфторалкилирование тиолов и дисульфидов полихлорпиридинов. Синтез 2-, 3- и 4-перфторалкилтиополихлорпиридинов (общая методика).** А. К перемешиваемой при –20 °С суспензии бисперфторалкилкарбоксилата ксенона, полученной смешением 0.4 г (2.4 ммоль) XeF<sub>2</sub> и 0.6–1.2 мл (7.2 ммоль) соответствующей перфторкарбоновой кислоты в 25 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, добавляют 0.8 ммоль исходного дисульфида или тиола. Реакционную смесь перемешивают при самопроизвольном разогреве до +5 °С. Окончание реакции определяют по прекращению выделения газа.

Б. К перемешиваемой при 30 °С суспензии 2.0 ммоль исходного дисульфида или тиола в 3.6–5.2 мл (48.0 ммоль) соответствующей перфторкарбоновой кислоты добавляют 1.0 г (6.0 ммоль) XeF<sub>2</sub>. Окончание реакции определяют по прекращению выделения газа.

Реакционную смесь, полученную по методам А или Б, нейтрализуют раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, экстрагируют хлороформом, сушат экстракт Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают в вакууме. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем, элюент гексан (**5a,b**) или смесь бензол–гексан, 1 : 4 (**9a,b** и **10a,b**).

**Взаимодействие соединения 4a с *n*-толилтиолятом калия (общая методика).** К 0.19 г (0.6 ммоль) соединения **4a** в 6 мл MeCN при перемешивании при комнатной температуре добавляют по каплям раствор *n*-толилтиолята калия, приготовленного из 0.080 г (0.6 ммоль) *n*-тиокрезола и 0.047 г (0.6 ммоль) 85% КОН (опыт А) либо из 0.16 г (1.2 ммоль) *n*-тиокрезола и 0.094 г (1.2 ммоль) 85% КОН (опыт Б) в растворе MeOH и высушенного в вакууме. Перемешивание продолжают 5 ч, затем растворитель отгоняют, а остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Элюент смесь гептан–бензол, 2 : 1 (опыт А) или 1 : 1 (опыт Б).

**4-(*n*-Толлилтио)-3,5,6-трихлор-2-трифторметилтиопиридин (C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>) (11).** Опыт А. Полученный образец, по данным ГЖХ, содержит примерно 90–92% основного вещества. Выход 60%, светло-желтое масло. Основная примесь, содержание которой в образце составляет несколько процентов, представляет собой 4-метокси-3,5,6-трихлор-2-трифторметилтиопиридин. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.41 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.23 (4H, д, д, *J* = 9.0, Ar). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: –39.87 (3F, с, SCF<sub>3</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 403 ([M]<sup>+</sup>, 100), 384 ([M–F]<sup>+</sup>, 3), 368 ([M–Cl]<sup>+</sup>, 7), 348 ([M–F, –HCl]<sup>+</sup>, 18), 332 ([M–HCl, –Cl]<sup>+</sup>, 26), 299 ([M–Cl, –CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5), 267 ([M–Cl, –SCF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 36), 263 ([M–HCl, –Cl, –CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 1), 231 (12), 123 [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>S]<sup>+</sup>, (11), 91 [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, (19), 69 [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, (23).

**4-Метокси-3,5,6-трихлор-2-трифторметилтиопиридин (C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>NOS).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 4.10 (3H, с, OMe). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 311 ([M]<sup>+</sup>, 100), 292 ([M–F]<sup>+</sup>, 4), 276 ([M–Cl]<sup>+</sup>, 56), 242 ([M–CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11), 207 ([M–Cl, –CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 15).

**2,4-Бис(*n*-толилтио)-3,5,6-трихлорпиридин (C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>) (12).** Опыт Б. Выход 58%, белые кристаллы, т. пл. 74–75 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 2.34 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.42 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.04–7.42 (8H, м, Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 425 ([M]<sup>+</sup>, 100), 390 ([M–Cl]<sup>+</sup>, 30), 354 ([M–Cl, –HCl]<sup>+</sup>, 45), 319 ([M–HCl, –2Cl]<sup>+</sup>, 15), 298 ([M–HCl, –C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 17), 263 ([M–Cl, –HCl, –C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 20), 231 ([M–Cl, –HCl, –C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>S]<sup>+</sup>, 10), 123 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>S]<sup>+</sup>, 56), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 43). Найдено: *m/z* 424.9635 [M]<sup>+</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>. Вычислено: М 424.9633.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. М. Сипягин, В. С. Еншов, А. Т. Лебедев, Н. К. Караханова, *ХГС*, 1173 (2003).
2. А. М. Сипягин, И. А. Помыткин, С. В. Пальцун, Н. Н. Алейников, *ХГС*, 58 (1994).
3. А. М. Сипягин, В. С. Еншов, С. А. Каштанов, Д. С. Трешер, *ХГС*, 1559 (2002).
4. А. М. Сипягин, И. А. Помыткин, С. В. Пальцун, Н. Н. Алейников, В. Г. Карцев, *ДАН*, **311**, 1137 (1990).
5. E. Ager, V. Iddon, N. Suschitzki, *J. Chem. Soc. (C)*, 1530 (1970)
6. С. Г. Ахмерова, М. П. Миргазьямов, В. Д. Симонов, в кн. *Галогенпиридины. Синтез и применение*. Обзорн. инф. сер. "Химические средства защиты растений", НИИТЭХИМ, Москва, 1987, 8.
7. С. Д. Мощицкий, Л. С. Сологуб, Я. Н. Иващенко, Т. А. Козейко, А. с. СССР 418473; *РЖХим*, 13087П (1976).
8. V. Iddon, N. Suschitzki, A. W. Thompson, E. Ager, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2300 (1974).
9. V. Iddon, A. G. Mack, N. Suschitzki, J. A. Taylor, B. J. Wakefield, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1370 (1980).
10. А. М. Сипягин, В. В. Колчанов, А. Т. Лебедев, Н. К. Караханова, *ХГС*, 1510 (1997).
11. А. М. Сипягин, С. В. Пальцун, И. А. Помыткин, Н. Н. Алейников, *ХГС*, 63 (1994).

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

*Поступило в редакцию 17.05.2001*

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

---