

УДК 547.412.722.5+547.541.3

А.А. Филатов, В.Н. Бойко, Ю.Л. Ягупольский, В. Турра

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1,3,5-ТРИС(ПОЛИФТОРАЛКИЛОКСИСУЛЬФОНИЛЬНЫХ) ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Действием алколюлятов полифторсодержащих спиртов на 2,4,6-трис(хлорсульфонил)фенол получены соответствующие 2,4,6-трис(полифторалкилоксисульфонил)фенолы. Хлорированием 2,4,6-трис(трифторэтоксисульфонил)фенола пятихлористым фосфором получен 2,4,6-трис(трифторэтоксисульфонил)хлорбензол, атом хлора которого легко замещается при действии N, S, O и C-нуклеофильных реагентов.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время внимание исследователей привлекают электронодефицитные суперэлектрофильные молекулы ароматического и гетероциклического рядов, проявляющие высокую активность в реакциях нуклеофильного ароматического замещения [1, 2]. Для изучения указанных реакций представляют интерес соединения, содержащие в бензольном кольце от трех до пяти электроноакцепторных фторсодержащих групп. Так, атом хлора 2,4,6-трис(трифторметилсульфонил)хлорбензола легко замещается на амино-, окси- и алкоксигруппы [3, 4], а при кипячении в метаноле образуется 2,4,6-трис(трифторметилсульфонил)фенол [5]. Последний, являясь самым кислым из известных фенолов (pK_a в воде -1.01 [6], -2.5 [7]), почти на 2 порядка более кислый, чем *para*-нитробензолсульфокислота [8].

Наличие в молекуле бензола трех групп SO_2F , которые по электроноакцепторности мало отличаются от групп SO_2CF_3 (σ_n 1.01 и 1.04 соответственно [9—11]), также делает субстрат высоко электронодефицитным. 2,4,6-Трис(фторсульфонил)фенол [12] по значению кислотности в ацетонитриле (pK_a 5.66) очень близок к 2,4,6-трис(трифторметилсульфонил)фенолу (pK_a 4.93) [8].

Подобные соединения проявляют практически полезные свойства. Например, трис(трифторметилсульфонил)фенол показал высокие экстракционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов [7], а 2,4,6-трис(фторсульфонил)феноксид лития предложен нами в качестве солевого компонента химических источников тока [12]. Литиевая соль 2,2',4,4',6,6'-гексакис(трифторметилсульфонил)дифениламина может быть использована как аналитический реактив на ионы калия и натрия [13]. Однако соединения, содержащие SO_2CF_3 -груп-

пы, не получили широкого распространения вследствие своей малой доступности. Их синтез включает значительное количество стадий [11, 14] и требует применения дорогих трифторметилирующих агентов.

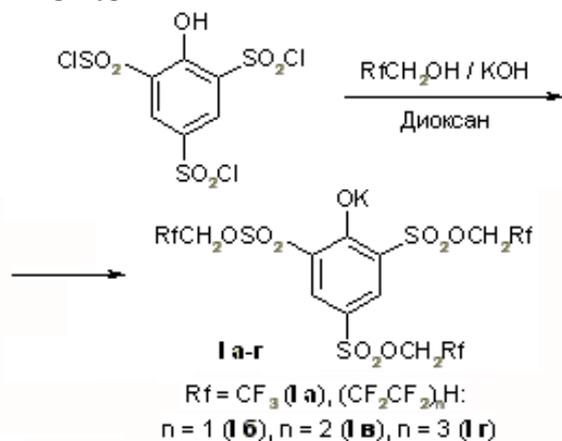
Известно, что полифторалкилоксисульфонильные группы $SO_2OCH_2R_f$ являются сильными электроноакцепторными заместителями ($\sigma_n=0.83—0.92$ [15]), превышающими по своим свойствам нитрогруппу ($\sigma_n=0.78$). Легко варьируя длину полифторалкильной цепи группировки $SO_2OCH_2R_f$, которая образуется при действии промышленно доступных спиртов-теломеров $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ ($n=1—3$) на ароматические сульфохлориды, можно изменять липофильность молекулы, ее растворимость в различных растворителях.

Следует отметить не только стабильность ароматических полифторалкилоксисульфонов, в отличие от алкильных эфиров сульфокислот (классических алкилирующих реагентов), но и устойчивость к расщеплению в щелочных условиях [15—17] по сравнению с фторсульфонил- и, возможно, трифторметилсульфониларенами. В связи с этим цель настоящей работы — синтез трис(полифторалкилоксисульфонильных) производных бензола и исследование их в реакциях с нуклеофильными агентами.

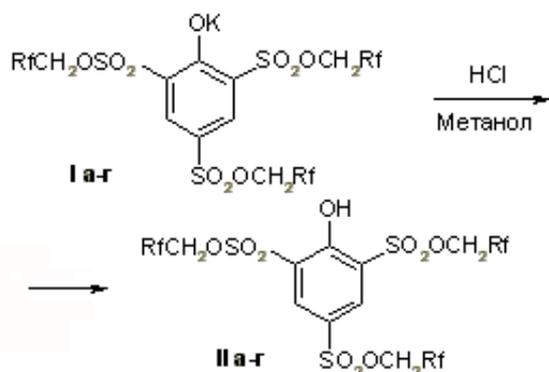
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Ранее [12] нами был разработан препаративный метод синтеза 2,4,6-трис(хлорсульфонил)фенола, что открывает возможность удобного синтеза целевых 2,4,6-трис(полифторалкилоксисульфонильных) бензола различной длины полифторалкилоксильного фрагмента.

2,4,6-Трис(полифторалкилоксисульфонильные) производные фенола были получены в виде

фенолятов I а–г действием алколюлятов соответствующих полифторированных спиртов на 2,4,6-трис-(хлорсульфонил)фенол в диоксане при комнатной температуре с выходами 76–92 %:



Свободные фенолы II а–г получены действием безводного HCl на растворы калиевых солей I а–г в метаноле с количественными выходами:



Фенолы II а–г представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в полярных органических растворителях.

Данные спектров ЯМР ¹H, ¹³C (относительно TMC) и ¹⁹F (относительно CCl₃F) сульфозэфирных фенолов II а–г представлены на схеме А (феноляты I а–г имеют аналогичные спектры):

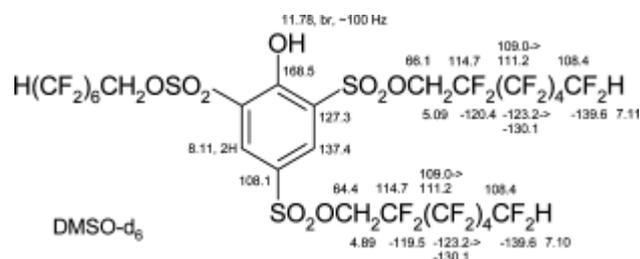
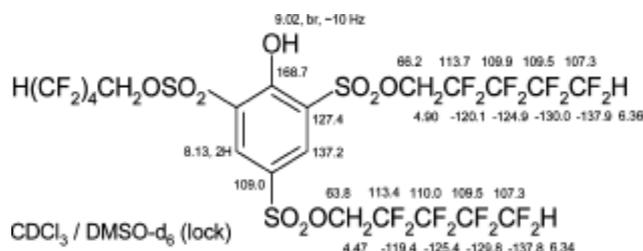
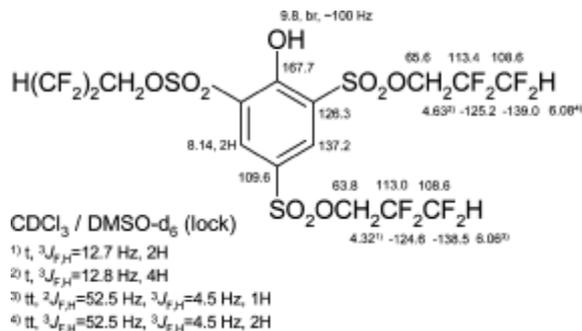
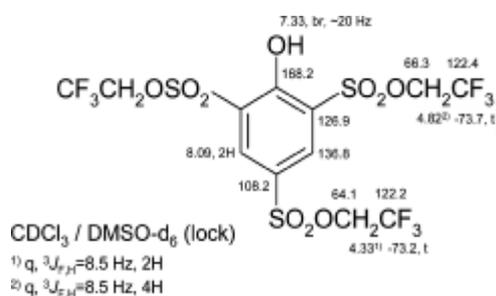


Схема А.

Наличие трех полифторированных сульфозэфирных групп в положениях 2, 4 и 6 делает полученные фенолы II а–г сильнокислыми соединениями. Показатели кислотности для фенолов II а,б и их сравнение с пикриновой кислотой и 2,4,6-трис-(фторсульфонил)фенолом представлены в таблице. Кислотность сульфозэфирных производных суще-

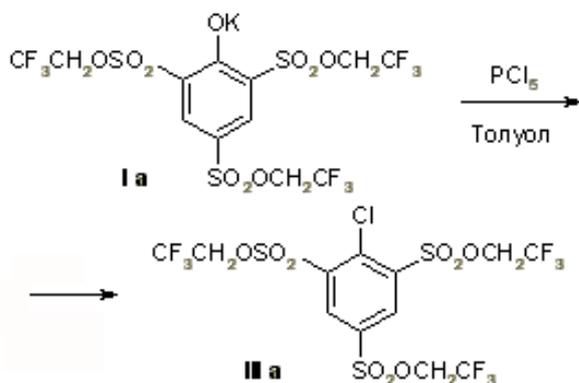
*s*_n-Константы заместителей [15] и значения рK_a для 2,4,6-*R* фенолов и анилинов [8, 18].

R	σ _n	рK _a в ацетонитриле для 2,4,6-замещенного	
		фенола	анилина
SO ₂ CF ₃	1.04	4.79	
SO ₂ F	1.01	5.53	19.66
SO ₂ OCH ₂ CF ₃	0.83	7.97	22.51
SO ₂ OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	0.83	8.17	
NO ₂	0.78	11.00	

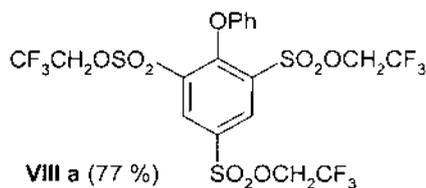
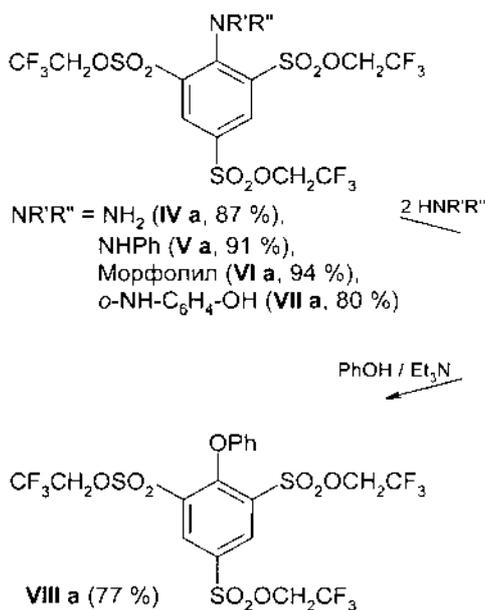
ственно превышает таковую для тринитрофенола, несколько выше *para*-толилсульфокислоты (pK_a 8.6 [8]), но уступает по силе производным с тремя сульфотрифторметильными группами.

Возможность дальнейших превращений синтезированных соединений показана на примере трифторэтоксисульфонильных производных бензола.

Непродолжительным кипячением калиевой соли I а с пентахлоридом фосфора в толуоле был получен хлорбензол III а с выходом 89 %:



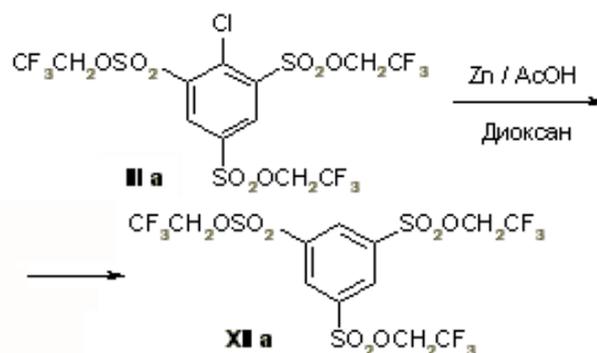
Атом хлора в соединении III а активирован тремя сильными электроноакцепторными группами и проявляет высокую подвижность при взаимодействии с нуклеофильными реагентами. Так, водный аммиак, морфолин и ароматические амины, фенол и замещенные тиофенолы, а также малонитрил в присутствии оснований легко замещают атом хлора в соединении III а в растворе ацето-



нитрила или диоксана при комнатной температуре или слабом нагревании с образованием 1-замещенных 2,4,6-трис(полифторалкилоксисульфонил)бензолов с выходами 60—95 % (схема Б).

Анилин IV а описан ранее с выходом 34.6 % исходя из 2,4,6-трис(хлорсульфонил)анилина и трифторэтанола и обнаружено, что основность этого соединения настолько низка, что этот анилин не диазотируется даже в нитрозилсерной кислоте [19]. Анилин VI а оказался более кислым (см. таблицу), чем уксусная кислота (pK_a в ацетонитриле 23.51) [8].

Соединение III а может быть легко восстановлено смесью Zn/AcOH в диоксане при 50 °С с образованием 1,3,5-трис(2,2,2-трифторэтоксисульфони)бензола XII а с выходом 87 %:



Таким образом, нами разработан простой и удобный метод синтеза производных 2,4,6-трис(полифторалкилоксисульфонил)бензола. Найдено,

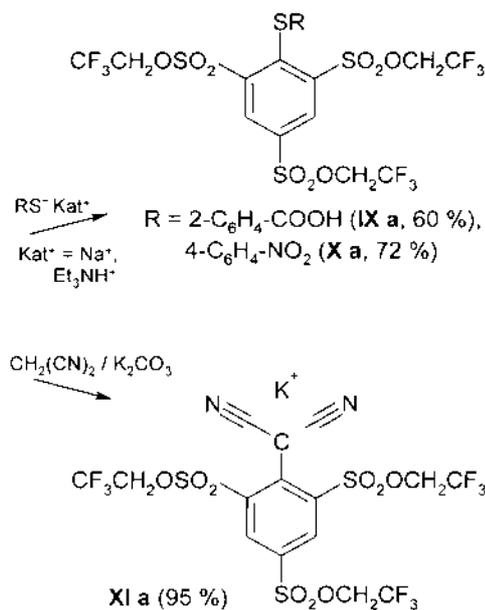


Схема Б.

что 2,4,6-трис(полифторалкилоксисульфонил)фенолы и анилины обладают высокой кислотностью. Изучены реакции 2,4,6-трис(трифторэтоксисульфони)лхлорбензола с нуклеофильными реагентами и показано, что эти реакции идут в мягких условиях с селективным замещением атома хлора без затрагивания сульфоэфирных групп.

Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C растворов веществ в DMSO- d_6 (если не указан другой растворитель) получены на спектрометре Varian (рабочая частота 300, 188 и 125 МГц соответственно), внутренние стандарты — TMC (^1H и ^{13}C), CCl_3F (^{19}F). Температуры плавления определены на приборе Stuart Scientific MPA SMP3 и не корректированы.

2,4,6-Трис(полифторалкилоксисульфонил) феноляты калия I а–г. Смесь соответствующего полифторированного спирта (64.2 ммоль) и KOH (3.23 г, 57.7 ммоль) в диоксане (30 мл) нагревали при 50–60 °С при перемешивании до растворения щелочи (0.5–1 ч). Полученный раствор охлаждали до 12 °С и присыпали порциями 2,4,6-трис(хлорсульфонил)фенол (5 г, 12.8 ммоль) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 15 °С. Реакционную смесь отогревали до комнатной температуры и оставляли перемешиваться на ночь, разбавляли водой (~150 мл), выпавший осадок фенолята I а–г отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Спектральные данные см. на схеме А.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфони) фенолят калия I а. Выход 91.7 %. Найдено, %: С 23.60, Н 1.28, S 15.74. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_9\text{KO}_{10}\text{S}_3$ (618.47). Вычислено, %: С 23.30, Н 1.30, S 15.55.

2,4,6-Трис(2,2,3,3-тетрафторпропоксисульфонил) фенолят калия I б. Выход 76.3 %. Найдено, %: С 25.15, Н 1.60, S 13.32. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_{12}\text{KO}_{10}\text{S}_3$ (714.52). Вычислено, %: С 25.22, Н 1.55, S 13.46.

2,4,6-Трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилоксисульфонил) фенолят калия I в. Выход 85 %. Найдено, %: С 24.57, Н 1.12, S 9.35. $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{F}_{24}\text{KO}_{10}\text{S}_3$ (1014.57). Вычислено, %: С 24.86, Н 1.09, S 9.48.

2,4,6-Трис(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилоксисульфонил) фенолят калия I г. Выход 83 %. Найдено, %: С 24.71, Н 0.89, S 7.51. $\text{C}_{27}\text{H}_{11}\text{F}_{36}\text{KO}_{10}\text{S}_3$ (1314.62). Вычислено, %: С 24.67, Н 0.84, S 7.32.

2,4,6-Трис(полифторалкилоксисульфонил) фенолы II а–г. Раствор фенолята I а–г (8.1 ммоль) в абсолютном метаноле (50–100 мл) при перемешивании насыщали сухим HCl при 20 °С. Выпавший KCl отфильтровывали и промывали абсо-

лютным метанолом. Растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Продукт кристаллизовали из бензола и (или) хлороформа. Спектральные данные см. на схеме А.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфони) фенол II а. Выход 97 %, т.пл. 144.8–145.7 °С (бензол, хлороформ). Найдено, %: С 24.85, Н 1.60, S 16.41. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_9\text{O}_{10}\text{S}_3$ (580.38). Вычислено, %: С 24.83, Н 1.56, S 16.57.

2,4,6-Трис(2,2,3,3-тетрафторпропоксисульфонил) фенол II б. Выход 95 %, т.пл. 141.8–142.6 °С (бензол, хлороформ). Найдено, %: С 26.72, Н 1.85, S 14.62. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{O}_{10}\text{S}_3$ (676.43). Вычислено, %: С 26.64, Н 1.79, S 14.22.

2,4,6-Трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилоксисульфонил) фенол II в. Выход 90 %, т.пл. 132.5–133.5 °С (бензол, хлороформ). Найдено, %: С 25.62, Н 1.30, S 10.21. $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{F}_{24}\text{O}_{10}\text{S}_3$ (976.48). Вычислено, %: С 25.83, Н 1.24, S 9.85.

2,4,6-Трис(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилоксисульфонил) фенол II г. Выход 91 %, т.пл. 164–165.9 °С (хлороформ). Найдено, %: С 25.44, Н 0.97, S 7.85. $\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{F}_{36}\text{O}_{10}\text{S}_3$ (1276.53). Вычислено, %: С 25.40, Н 0.95, S 7.54.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфони) хлорбензол III а. Смесь фенолята калия I а (7.2 г, 11.64 ммоль) и PCl_5 (8.2 г, 39.37 ммоль) в абсолютном толуоле (60 мл) кипятили 3.5 ч при перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывали горячим. После охлаждения раствора до комнатной температуры выпавший хлорбензол III а отфильтровывали, промывали абсолютным толуолом. Выдерживали в вакуумном эксикаторе над NaOH. Выход 89 %, т.пл. 161–161.5 °С (хлороформ). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.12 (2H, к, $J=8.7$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.18 (4H, к, $J=8.7$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 8.75 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -72.92 (3F, т, $J=8.7$, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), -72.86 (6F, т, $J=8.7$, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 24.03, Н 1.30, Cl 5.58, S 16.17. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClF}_9\text{O}_9\text{S}_3$ (598.82). Вычислено, %: С 24.07, Н 1.35, Cl 5.92, S 16.06.

Взаимодействие хлорбензола III а с нуклеофильными реагентами. Соединения IV а–XI а. К раствору хлорбензола III а (0.5 г, 0.835 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) (или диоксане в случае соединения XI а) при перемешивании прибавляли соответствующий нуклеофил. Реакционную смесь перемешивали, разбавляли водой (обработку XI а см. ниже). Выпавший продукт отфильтровывали, промывали 5 %-й HCl, водой, сушили на воздухе. В

случае соединений V а—VI а продукт экстрагировали CH_2Cl_2 , промывали 5 %-й HCl , водой, сушили над MgSO_4 , растворитель отгоняли в вакууме.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-анилин IV а. Использован 20 %-й водный аммиак (6 мл). Время реакции — 15 мин при 20 °С. Выход 86.5 %, т.пл. 147—149 °С (бензол) (лит. [19] 142—144 °С). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.97 (2H, к, $J=8.7$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.05 (4H, к, $J=8.7$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 8.40 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -72.17 (9F, м, $J=73$ Гц, $o,p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-фенил-фениламин V а. Использован раствор анилина (0.21 г, 2.25 ммоль) в 2 мл ацетонитрила. Время реакции — 20 ч при 50 °С. Выход 91 %, т.пл. 128—130 °С (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.92 (4H, к, $J=8.6$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.10 (2H, к, $J=8.6$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 7.03 (3H, м, $J=31$ Гц, $m,p\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.24 (2H, т, $J=7.8$ Гц, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 8.18 (1H, с, NH), 8.66 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -73.75 (3F, т, $J=8.4$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), -72.56 (6F, т, $J=8.4$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 32.69, Н 2.21, S 14.35. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_9\text{NO}_9\text{S}_3$ (655.49). Вычислено, %: С 32.98, Н 2.15, S 14.67.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-морфолилбензол VI а. Использован раствор морфолина (0.16 г, 1.84 ммоль) в 2 мл ацетонитрила. Время реакции — 20 ч при 50 °С. Выход 94 %, т.пл. 115—117 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д.: 3.36 (4H, с, CH_2O), 3.86 (4H, с, CH_2N) 4.60 (4H, к, $J=7.7$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 4.48 (2H, к, $J=7.7$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 8.75 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3): δ , м.д.: -74.28 (3F, т, $J=8.0$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), -74.02 (6F, т, $J=8.0$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 25.74, Н 2.55, N 2.20, S 14.73. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_9\text{NO}_{10}\text{S}_3$ (649.48). Вычислено, %: С 25.59, Н 2.48, N 2.16, S 14.81.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)фенил-2'-гидроксифениламин VII а. Использован *o*-аминофенол (0.24 г, 2.20 ммоль). Время реакции — 30 ч при 50—60 °С. Выход 80 %, т.пл. 107—109 °С (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.90 (4H, к, $J=8.6$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.07 (2H, к, $J=8.6$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 6.65—7.06 (4H, C_6H_4), 7.88 (1H, с, OH), 8.59 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$), 9.92 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -73.56 (3F, к, $J=8.0$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), -73.42 (6F, к, $J=8.5$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 32.01, Н 2.23, N 2.15, S 14.08.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_9\text{NO}_{10}\text{S}_3$ (671.49). Вычислено, %: С 32.20, Н 2.10, N 2.09, S 14.33.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-фенил-феноксид VIII а. В качестве нуклеофила использован фенол (0.09 г, 0.956 ммоль), основание — триэтиламин (0.093 г, 0.919 ммоль). Время реакции — 16 ч при 50—60 °С. Выход 77 %, т.пл. 190—192 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.97 (4H, к, $J=8.4$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.16 (2H, к, $J=8.7$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 6.92 (2H, д, $J=8.1$ Гц, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.12 (1H, т, $J=7.1$ Гц, $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.33 (2H, т, $J=8.0$ Гц, $m\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 8.80 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -72.95 (3F, т, $J=8.1$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), -72.83 (6F, т, $J=8.1$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 32.85, Н 2.14, S 14.42. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_9\text{O}_{10}\text{S}_3$ (656.48). Вычислено, %: С 32.93, Н 2.00, S 14.65.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-фенил-2'-карбоксифенилсульфид IX а. В качестве нуклеофила использована тиосалициловая кислота (0.14 г, 0.908 ммоль), основание — триэтиламин (0.2 г, 1.98 ммоль). Время реакции — 24 ч при 20 °С. Выход 60 %, т.пл. 285—286 °С (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.02 (4H, к, $J=8.4$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.20 (2H, к, $J=8.4$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 6.47 (1H, д, $J=7.5$ Гц, 6'-H), 7.28 (2H, м, 46 Гц, 4',5'-H), 7.98 (1H, д, $J=7.4$ Гц, 3'-H), 8.86 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$), 13.50 (1H, ш.с, COOH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -73.49 (9F, м, 75 Гц, $o,p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 32.02, Н 1.98, S 17.55. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{F}_9\text{O}_{11}\text{S}_4$ (716.55). Вычислено, %: С 31.85, Н 1.83, S 17.90.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)фенил-4'-нитрофенилсульфид X а. Использован *p*-нитрофенолят натрия (0.17 г, 0.956 ммоль). Время реакции — 16 ч при 20 °С. Выход 72 %, т.пл. 215 °С, разл. (бензол+этилацетат). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.06 (4H, к, $J=8.5$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.18 (2H, к, $J=8.5$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 7.28 (2H, д, $J=8.7$ Гц, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}$), 8.07 (2H, д, $J=8.7$ Гц, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}$), 8.90 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -73.48 (9F, м, 55 Гц, $o,p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 30.34, Н 1.81, S 18.15. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_9\text{NO}_{11}\text{S}_4$ (717.54). Вычислено, %: С 30.13, Н 1.69, S 17.87.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-дицианометилбензола калиевая соль XI а. В качестве нуклеофила использован малонитрил (0.06 г, 0.908 ммоль), основание — измельченный безводный поташ (0.25 г, 1.81 ммоль). Время реакции — 16 ч при 50—60 °С. Реакционную массу отфи-

льтровывали от осадка. Осадок промывали ацетоном, фильтрат упаривали в вакууме. Выход 95 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.90 (6H, м, 57 Гц, *o,p*-SO₂O-CH₂CF₃), 8.27 (2H, с, H_{аром}). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -72.67 (3F, т, $J=8.4$ Гц, *p*-SO₂O-CH₂CF₃), -72.13 (6F, т, $J=8.4$ Гц, *o*-SO₂O-CH₂CF₃).

Найдено, %: С 27.29, Н 1.41, N 4.37, S 14.12. C₁₅H₈F₉KN₂O₉S₃ (666.52). Вычислено, %: С 27.03, Н 1.21, N 4.20, S 14.43.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-бензол XII а. Смесь хлорбензола III а (1 г, 1.67 ммоль), цинковой пыли (0.35 г, 5.35 ммоль), ледяной уксусной кислоты (10 мл) и диоксана (10 мл) перемешивали при 50–60 °С 16 ч. Избыточный цинк отфильтровывали, осадок промывали диоксаном. Фильтрат разбавляли водой (~150 мл), выпавший продукт отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Выход 87 %, т.пл. 167.3–168.3 °С (лит. 164–165 °С [20]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.15 (9H, к, $J=8.6$ Гц, CH₂) 8.82 (3H, с, H_{аром}). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -73.79 (9F, т, $J=8.5$ Гц, CF₃).

РЕЗЮМЕ. Дією алкоголятів поліфторовмісних спиртів на 2,4,6-трис(хлоросульфоніл)фенол отримано відповідні 2,4,6-трис(поліфтороалкілоксисульфоніл)феноли. Хлоруванням 2,4,6-трис(трифтороетоксисульфоніл)фенолу п'ятихлористим фосфором отримано 2,4,6-трис(трифтороетоксисульфоніл)хлоробензол, атом хлору якого легко заміщується дією N, S, O і C-нуклеофільних реагентів.

SUMMARY. 2,4,6-Tris(polyfluoroalkyloxysulfonyl)phenols were obtained by the reaction of 2,4,6-tris(chlorosulfonyl)phenol with corresponding alcoholates of polyfluorocontaining alcohols. The chlorination of 2,4,6-tris(trifluoroetoxysulfonyl)phenol by phosphorus pentachloride affords 2,4,6-tris(trifluoroetoxysulfonyl)chlorobenzene. The chlorine atom in the last compound was substituted easily with N, S, O and C-nucleophilic reagents.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Институт неорганической химии, Университет,
Кельн, Германия

1. Guesmi N.E., Boubaker T., Goumont R., Terrier F. // *Org. Biomol. Chem.* -2008. -**6**, № 21. -P. 4041–4052.
2. Rodriguez-Dafonte P., Terrier F., Lakhdar S. et al. // *J. Org. Chem.* -2009. -**74**, № 9. -P. 3305–3315.
3. Бойко В.Н., Щупак Г.М., Игнатъев Н.В., Ягупольский Л.М. // *Журн. орган. химии.* -1979. -**15**, № 6. -С. 1245–1253.
4. Бойко В.Н., Игнатъев Н.В., Ягупольский Л.М. // *Журн. орган. химии.* -1981. -**17**, № 9. -С. 1952–1958.
5. Бойко В.Н., Гогоман И.В., Щупак Г.М., Ягупольский Л.М. // Там же. -1987. -**23**, № 12. -С. 2586–2591.
6. Carpentier J.M., Terrier F., Schaal R. et al. // *Bull. Soc. Chim. France.* -1985. -№ 2. -P. 150–154.
7. Назаренко А.Ю., Бойко В.Н., Гогоман И.В., Щупак Г.М. // *Журн. общ. химии.* -1988. -**58**, № 6. -С. 1389–1394.
8. Kutt A., Leito I., Kaljurand I. et al. // *J. Org. Chem.* -2006. -**71**, № 7. -P. 2829–2838.
9. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Кондратенко Н.В. // *Успехи химии.* -1974. -**43**, № 1. -С. 64–94.
10. Hansch C., Leo A., Hoekman D. // *Exploring QSAR Hydrophobic, Electronic and Steric Constants.* - Washington, DC, ACS Prof. Ref. Book, 1995.
11. Ягупольский Л.М. // *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями.* -Киев, Наук. думка, 1988.
12. Пат. № 72649, Украина (51) МПК (2007) C07C3-09/41. -Опубл. 15.03.2005; Бюл. № 3.
13. Кондратенко Н.В., Коломейцев А.А., Могилевская В.О. и др. // *Журн. орган. химии.* -1986. -**22**, № 8. -С. 1721–1729.
14. Yagupolskii L.M. // *J. Fluorine Chem.* -1987. -**36**, № 1. -P. 1–28.
15. Попов В.И., Скрипка В.Т., Процьк С.П. и др. // *Укр. хим. журн.* -1991. -**57**, № 8. -С. 843–849.
16. Гандельсман Л.З., Назаретян В.П., Ягупольский Л.М. // *Журн. орган. химии.* -1978. -**14**, № 4. -С. 872.
17. Пащинник В.Е., Ягупольский Л.М., Шермолович Ю.Г. и др. // *Укр. хим. журн.* -2007. -**71**, № 1. -С. 45–50.
18. Leito I., Raamat E., Kutt A. et al. // *J. Phys. Chem. A.* -2009. -**113**, № 29. -P. 8421–8424.
19. Гандельсман Л.З., Трушанина Л.И. // *Укр. хим. журн.* -1990. -**56**, № 10. -С. 1118–1119.
20. Kamoshenkova O.M., Boiko V.N. // *J. Fluorine Chem.* -2010. -**131**, № 2. -P. 248–253.

Поступила 29.03.2010